



**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS  
CHEMIJOS INSTITUTAS  
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

**Mantas Drazdys**

Chemijos studijų programa  
Magistro baigiamasis darbas

**ATOMINIO STORIO SLUOKSNIO NUSODINIMO  
TECHNOLOGIJOS TAIKYMAS OPTINIŲ DANGŲ  
FORMAVIMUI: DIELEKTRINIŲ PLONŲ SLUOKSNIŲ SINTEZĖ  
IR TYRIMAS**

Darbo vadovas: prof. habil. Dr. Aivaras Kareiva

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Darbo įvertinimas: \_\_\_\_\_

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2021

# TURINYS

SUTRUMPINIMAI.....	4
IVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	6
1.1. Atominio storio sluoksnio nusodinimas .....	6
1.2. Silicio (IV) oksido nusodinimas.....	9
1.2.1. Tris(dimetilamino)silanas .....	10
1.2.2. Bis(dietilamino)silanas .....	12
1.2.3. ALD metodu nusodinti SiO <sub>2</sub> sluoksniai.....	12
1.3. Aukšto lūžio rodiklio medžiagų nusodinimas .....	14
1.3.1. Aliuminio oksidas .....	14
1.3.2. Hafnio (IV) oksidas .....	15
1.3.3. Titano (IV) oksidas .....	15
1.3.4. Tantalio (V) oksidas.....	16
1.4. Sluoksnių augimo pradžia .....	16
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	19
2.1. Bandiniai ir jų paruošimas.....	19
2.2. Dielektrinių plonų sluoksnių sintezė .....	19
2.2.1. Reagentai .....	19
2.2.2. Sintezės įranga .....	19
2.2.3. SiO <sub>2</sub> plonų sluoksnių sintezės metodika.....	20
2.2.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ir Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> plonų sluoksnių sintezės metodika .....	21
2.3. Plonų sluoksnių charakterizavimo metodai.....	22
2.3.1. Optinio spektro matavimai.....	22
2.3.2. Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai .....	22
2.3.3. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos matavimai.....	22
2.3.4. Skenuojanti elektronų mikroskopija .....	22
2.3.5. Atominių jėgų mikroskopija .....	22
2.3.6. Pažaidos lazerio spinduliuote slenksčio matavimai.....	23
2.3.7. Duomenų analizė .....	23
2.4. Sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimas .....	23
2.4.1. Hafnio ir aliuminio oksidų nusodinimas.....	24
2.4.2. Titano ir aliuminio oksidų nusodinimas .....	24
2.4.3. Tantalio ir aliuminio oksidų nusodinimas.....	25
2.4.4. Aliuminio, hafnio, titano ir tantalio oksidų nusodinimai ant silicio dioksido .....	25
2.5. Optinės dangos nusodinimas .....	25
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	28
3.1. SiO <sub>2</sub> plonų sluoksnių tyrimas .....	28
3.2. Aukšto lūžio rodiklio medžiagų tyrimas .....	33
3.2.1. Aliuminio oksidas .....	33
3.2.2. Hafnio (IV) oksidas .....	36
3.2.3. Titano (IV) oksidas .....	38
3.2.4. Tantalio (V) oksidas.....	40
3.3. Sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimo rezultatai.....	42
3.3.1. Hafnio ir aliuminio oksidų nusodinimas.....	42

3.3.2. Titano ir aliuminio oksidų nusodinimas .....	43
3.3.3. Tantalo ir aliuminio oksidų nusodinimas.....	43
3.3.4. Aliuminio, hafnio, titano ir tantalo oksidų nusodinimai ant silicio dioksido .....	44
3.3.5. Sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimo rezultatų aptarimas .....	44
3.4. Optinės dangos nusodinimo rezultatai.....	45
3.4.1. Kontrolinio skaidrinančios optinės dangos nusodinimo rezultatai .....	45
3.4.2. Skaidrinančios optinės dangos nusodinimo ant sferinių lęšių rezultatai .....	46
IŠVADOS .....	48
SUMMARY .....	49
PUBLIKACIJOS.....	50
PADĖKOS .....	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	52

## SUTRUMPINIMAI

acac – acetilacetonatas

AFM – atominių jėgų mikroskopija (angl. k. *atomic force microscopy*)

ALD – atominio storio sluoksnio nusodinimas (angl. k. *atomic layer deposition*)

BDEAS – bis(dietilamino)silanas

BDMAS – bis(dimetilamino)silanas

BTBAS – bis(tertbutilamino)silanas

CVD – cheminis garų nusodinimas (angl. k. *chemical vapour deposition*)

E-beam – garinimas elektronų pluoštu (angl. k. *electron beam evaporation*)

FS – kvarcinis pagrindas (angl. k. *fused silica*)

GPC – sluoksnio prieaugis per ciklą (angl. k. *growth-per-cycle*)

HRTEM – aukštos raiškos elektroninė mikroskopija (angl. k. *high-resolution transmission electron microscopy*)

IBS – jonapluoštis dulkinimas (angl. k. *ion beam sputtering*)

LIDT – pažaidos lazerio spinduliuote slenkstis (angl. k. *laser induced damage threshold*)

NbOH – netiltelinės deguonies skylė (angl. k. *non-bridging oxygen hole*)

PDMAT – pentakis(dimetilamino)tantalas

PVD – fizinis garų nusodinimas (angl. k. *physical vapor deposition*)

QCM – kvarcinio kristalo mikrosvarstyklės (angl. k. *quartz crystal microbalance*)

RMS – kvadratinė šaknis iš vidurkio kvadrato (angl. k. *root mean square*)

sccm – standartiniai kubiniai centimetrai per minutę

SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas

SIMS – antrinių jonų masių spektrometrija (angl. k. *secondary ion mass spectrometry*)

TDMAH – tetrakis(dimetilamino)hafnis

TDMAS – tris(dimetilamino)silanas

TDMAT – tetrakis(dimetilamino)titanas

TMA – trimetilaliuminis

TTIP – titano tetraizopropoksidas

UV – ultravioletinė spinduliuotė

VAS – optinio spektro poslinkis vakuumas – oras (angl. k. *vacuum-to-air shift*)

XPS – rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopija (angl. k. *X-ray photoelectron spectroscopy*)

XRD – rentgeno spindulių difrakcija (angl. k. *X-ray diffraction*)

## ĮVADAS

Fizinio garų nusodinimo (PVD – angl. k. *physical vapor deposition*) technologijos buvo ir yra vienas pagrindinių įrankių, labai reikalingų optinių komponentų, naudojamų lazeriuose ir lazerinėse sistemose, gamybai [1]. Tačiau tobulėjant lazerinėms technologijoms atsiranda poreikis tokių komponentų, kurių gamyba PVD technologijomis, dėl technologinių suvaržymų, neužtikrina reikalaujamų dangos charakteristikų viso dengiamo komponento paviršiuje. Tai dažniausiai yra sudėtingos formos pagrindai, tokie kaip fotoniniai kristalai, lęšiai, mikrooptiniai komponentai ir kt. [2].

Viena iš alternatyvių technologijų yra atominio storio sluoksnio nusodinimo (ALD – angl. k. *atomic layer deposition*) technologija. ALD yra cheminio garų nusodinimo (CVD – angl. k. *chemical vapor deposition*) technologijos atšaka, kurios veikimo principas yra pagrįstas nuosekliomis pirmtakų reakcijomis su dengiamais paviršiais, suformuojant atominio storio sluoksnius [3]. Šios technologijos esminiai privalumai yra tiksli sluoksnio storio kontrolė bei sluoksnių tolygumas dideliame plote ant 2D ir 3D pagrindų [4].

Dielektrinės optinės dangos yra daugiasluoksnės tikslaus storio plonų sluoksnių struktūros, kuriose naudojamos aukšto ir žemo lūžio rodiklių medžiagų kombinacijos [1]. Kadangi praktikoje procesai dažnai nukrypsta nuo idealaus ALD apibrėžimo, siekiant užtikrinti optimalias optinių dangų charakteristikas, būtina optimizuoti kiekvienos naudojamos medžiagos nusodinimo parametrus: proceso temperatūrą, pirmtakų impulsų trukmes, reaktoriaus prasiurbimo tarp impulsų trukmes, nešančiųjų dujų tipą ir jų srautus. Formuojant optines dangas siekiama nusodinti bedefekčius sluoksnius, todėl atsižvelgiant į pirmtako reakingumą svarbu parinkti tinkamą oksidatorių [5]. Taip pat, pradinis sluoksnio augimas yra esminis faktorius nulemiantis ultra plonų optinių dangų charakteristikų tikslumą [6].

Taigi šio baigiamojo **darbo tikslas** yra ištirti dielektrinių ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) plonų sluoksnių nusodinamų ALD technologija formavimosi ypatumus pradinėse sluoksnio augimo stadijose bei suformuotų sluoksnių optines ir struktūrines charakteristikas.

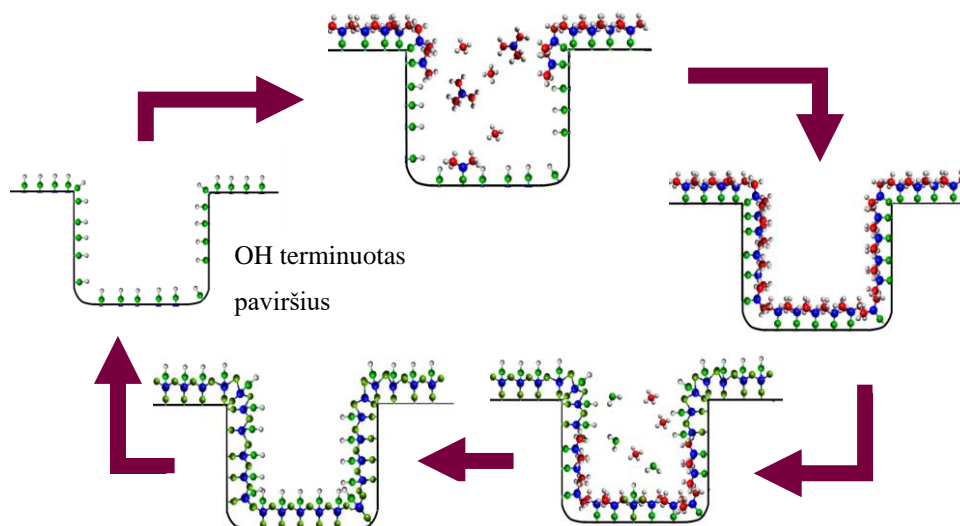
Šiam tikslui įgyvendinti buvo iškelti tokie **darbo uždaviniai**:

- Nustatyti  $\text{SiO}_2$  plonų sluoksnių, nusodintų naudojant du skirtingus pirmtakus ir du skirtingus deguonies šaltinius, optinių, struktūrinių bei stochiometrinių charakteristikų priklausomybes nuo technologinių nusodinimo parametrų.
- Nustatyti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  plonų sluoksnių optinių ir struktūrinių charakteristikų priklausomybes nuo nusodinimui naudojamo deguonies šaltinio.
- Ištirti įvairių dielektrinių plonų sluoksnių augimo greičio dinamiką pradinėse sluoksnio formavimosi stadijose.
- Pademonstruoti ALD technologijos taikymo galimybes skaidrinančių optinių dangų formavimui ant sudėtingos formos pagrindų.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Atominio storio sluoksnio nusodinimas

Priešingai nei standartiniuose CVD procesuose, ALD metu nusodinimas vyksta cikliškai dozuojant pirmtakus į reakcijos kamerą (1 pav.) [7]. Nusodinant oksidinius plonus sluoksnius ALD ciklas susideda iš keturių žingsnių: 1) į reakcijos kamerą labai tiksliai impulsu paduodama metalo pirmtako, kuris dažniausiai yra metaloorganinis junginys, dozė. Pirmtakas reaguoja su ant nusodinamų paviršių esančiomis hidroksilo grupėmis, kol nebelieka vietos naujai reakcijai, kitaip tariant, kol pasiekiamas sotis; 2) nusiurbiamas likęs nesureagavęs pirmtakas bei reakcijos produktai; 3) į reakcijos kamerą paduodamas oksidatorius. Priklausomai nuo naudojamo metalo pirmtako medžiagos ir jos reaktingumo parenkamas oksidatorius. Dažniausiai naudojami yra vanduo, ozonas (terminis ALD) arba deguonies plazma (plazminis ALD) [7, 8]; 4) nusiurbiamas nesureagavęs oksidatorius bei reakcijos produktai ir lieka hidroksilo grupėmis prisotintas paviršius, kuris gali dalyvauti naujame ALD cikle. Idealiu atveju, po vieno ALD ciklo nusėda vienas monomolekulinis sluoksnis [7]. Svarbu paminėti, kad pirmtakų nunešimui į reakcijos vietą bei prasiurbimui yra naudojamas pastovus inertinių dujų, tokių kaip argonas ar azotas, srautas. Šios dujos paprastai vadinamos nešančiosiomis dujomis.



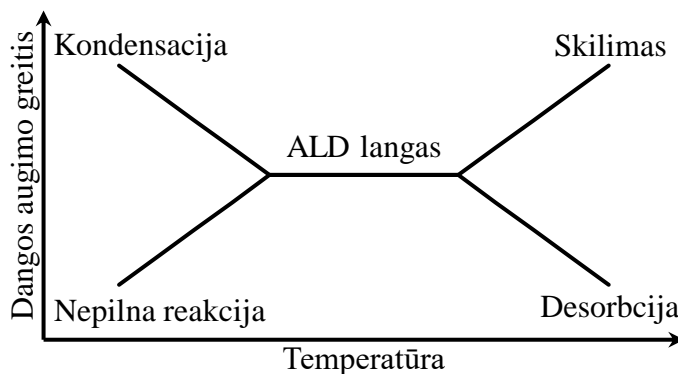
1 pav. ALD ciklo schema [7].

Atitinkamai suregulius proceso parametrus – temperatūrą, pirmtakų impulsų trukmes bei pirmtakų perteklius ir reakcijos produktų nusiurbimo laikus, dangos augimo procesas vyksta soties režime, o sluoksnio formavimo ciklų skaičius leidžia tiksliai nustatyti augančios dangos storį [9]. Siekiant užtikrinti tikslų plonų sluoksnių nusodinimą ALD pirmtakų savybėms yra keliami griežti reikalavimai (1 lentelė).

1 lentelė. ALD pirmtakų savybės [3].

Esminės savybės	Siekiamos, bet nebūtinės savybės
Lakumas	Nereaktingi lakūs reakcijų produktai
Greitos ir pilnos reakcijos	Nebrangūs
Savaime nesuyrantys	Lengvai sintetinami
Neėsdinantys pagrindų ar dangos	Netoksiški ir nežalingi gamtai
Netirpūs pačioje dangoje	
Gryni	

Viena svarbiausių pirmtakų, naudojamų ALD procesuose, charakteristikų yra vadinama „ALD langu“ (2 pav.). Tai yra toks temperatūrų intervalas, kuriame ALD procesas vyksta beveik idealiai. Jis yra tarp dviejų zonų, kuriose ALD procesas laikomas netikslu. Esant per žemai temperatūrai galima pirmtako kondensacija ant reaktoriaus paviršių, taip pat reakcijos gali vykti nepilnai dėl per mažos terminės energijos. Kai temperatūra yra per aukšta, pirmtakų molekulės gali skilti ir atsirasti galimybė vykti nekontroliuojamam CVD procesui. Per aukšta temperatūra gali lemti ant dengiamų paviršių esančių molekulių desorbciją, dėl ko ant paviršiaus sumažės adsorbcijos centrų kiekis [10].



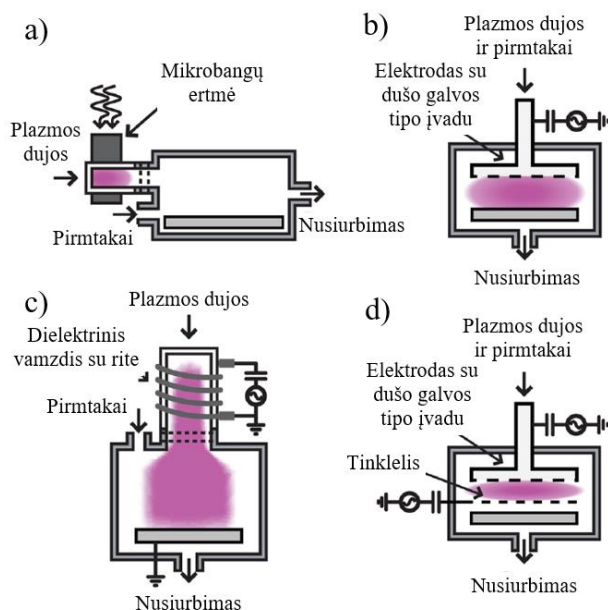
2 pav. Schematinė dango augimo greičio priklausomybė nuo temperatūros.

Daugumai pirmtakų yra reikalinga sąlyginai aukšta nusodinimo temperatūra, siekiant užtikrinti nusodinimo vykdymą „ALD lange“. Todėl, nusodinant plonus sluoksnius ant temperatūrai jautrių padėklų terminiu ALD procesu yra aukojamas laikas, nes reakcijos vyksta lėtai [11]. Siekiant pagreitinti nusodinimą naudojamas plazminis ALD procesas.

Plazma yra laisvų, krūvį turinčių dalelių mišinys, kuris iš esmės yra neutralus. Šis vadinamas kvazineutralumas reiškia, kad plazmoje esančių jonų ir elektronų tankiai yra lygūs. Daugumoje plazmos generatorių konfigūracijų, plazma generuojama radijo dažniu elektrinio lauko pagalba. Elektrinis laukas įgreitina elektronus, kurie įvykus susidūrimui su dujų atomu ar molekule gali jonizuoti dujas. Taip pat, šie susidūrimai gali sukelti dujų disociaciją bei sužadinti dujų molekules. Tokiu būdu plazmoje susikuria krūvio neturinčios dalelės, kitaip vadinamos plazmos radikalais, jonai ir fotonai. Plazma paveikus paviršius, joje esančios dalelės gali paskatinti paviršiaus reakcijas [12,

13]. Dėl šios priežasties naudojant plazminį ALD procesą nusodinimus galima atlikti esant žemesnei temperatūrai.

Yra keletas skirtingų plazminio ALD reaktoriaus konfigūracijų (3 pav.).



3 pav. Plazminio ALD reaktoriaus konfigūracijos: a) radikalais sustiprintas ALD, b) tiesioginės plazmos ALD, c) nuotolinės plazmos ALD, d) tiesioginės plazmos su tinkleliu reaktoriaus [14].

Pirmojoje konfigūracijoje (3 pav. (a)) plazmos generavimas vyksta sąlyginai toli nuo paviršių, ant kurių nusodinamas plonas sluoksnis. Kol plazma pasiekia dengiamus paviršius, plazmą sudarančios dalelės daug kartų susiduria su kitais paviršiais, kas gali lemti plazmos dalelių rekombinaciją į radikalus. Dėl šios priežasties toks nusodinimas dar vadinamas radikalais sustiprintas ALD. Esminis tokios konfigūracijos trūkumas yra tai, kad plazmai keliant iki reakcijos vietos, dėl susidūrimų su kitais paviršiais labai sumažėja radikalų, pasiekiančių dengiamus paviršius srautas [15].

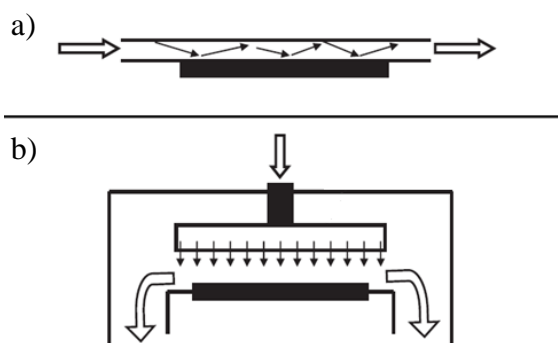
Kita konfigūracija (3 pav. (b, d)) iš pradžių buvo naudojama plazma sustiprinto CVD reaktoriuose ir vėliau pritaikyta ALD reaktoriams. Šiai konfigūracijai dažnai naudojamas talpuminio ryšio generatorius, kur plazma yra generuojama tarp dviejų elektrodų. Tokiuose generatoriuose į vieną elektrodą paduodama įtampa, o kitas elektrodas yra įžemintas. Kadangi pagrindas, ant kurio nusodinamas plonas sluoksnis, yra prie pat plazmos generavimo vietos, tokia konfigūracija vadinama tiesioginės plazmos ALD. Dėl tokios konfigūracijos dengiamus paviršius pasiekia didelis plazmos dalelių srautas, užtikrinantis dangos tolygumą dideliame plote bei didelį plonų sluoksnių tankį. Tačiau, plazma gali sukelti ir pagrindo ant kurio nusodinama ar nusodinamo sluoksnio pažeidimų, nes pagrindai yra prie pat plazmos šaltinio [16].

Trečia konfigūracija (3 pav. (c)) klasifikuojama kaip nuotolinės plazmos ALD. Šiuo atveju plazmos šaltinis yra toliau nuo dengiamo pagrindo. Esminis skirtumas, lyginant su radikalais sustiprinto ALD yra tai, kad plazmos šaltinis yra virš dengiamų paviršių, o tai lemia, kad plazmos srautas tiesiogiai pasiekia bandinius, todėl nėra galimybės vykti plazmos dalelių rekombinacijai. Lyginant su tiesioginės plazmos konfigūracija, šiuo atveju galima plačiau keisti plazmos parametrus, nes rizika sugadinti paviršius, ant kurių dengiama, yra mažesnė dėl atstumo tarp plazmos šaltinio ir bandinių. Pagrindinis nuotolinės plazmos ALD trūkumas yra sudėtingesnė įranga lyginant su kitomis dviem konfigūracijomis [17].



Be galimybės nusodinti plonus sluoksnius esant žemesnei nusodinimo temperatūrai, plazminis ALD procesas turi ir kitų privalumų. Buvo pastebėta, kad ploni sluoksniai, nusodinti plazminiu ALD pasižymėjo didesniu tankiu [18, 19], mažesne priemaišų dalimi [20, 21] bei geresnėmis elektrinėmis savybėmis [22] lyginant su sluoksniais nusodintais naudojant terminį ALD. Taip pat, naudojant plazminį ALD procesą yra galimybė naudoti pirmtakus, kurie yra sąlyginai termiškai ir chemiškai stabilūs. Gerai žinomas pavyzdys yra trisdimetilaminosilanas arba  $\beta$ -diketonatiniai pirmtakai [23]. Tokiems pirmtakams reikalingi reaktingesni koreaktantai, kadangi su vandeniu jų reakcijos vyksta labai lėtai arba visai nevyksta. Kita vertus, kai kuriais atvejais kaip oksidatorius gali būti naudojamas ozonas, tačiau plazminis ALD procesas pasižymi dar geresniu reaktingumu. Taip pat, buvo pastebėta, kad plazma sukuria daugiau adsorbcijos centrų, kas lemia didesnę sluoksnio storio pokytį per ciklą [24].

Nors plazminis ALD procesas turi daug pranašumų lyginant su terminiu ALD, plazminio ALD įranga yra brangesnė ir sudėtingesnė. Todėl jeigu dirbama su reaktyviais pirmtakais ir nėra poreikio dengti žemose temperatūrose, terminis ALD yra priimtinesnis. Išskiriami du pagrindiniai terminio ALD reaktoriai: išilginio srauto (angl. k. *cross – flow*) (4 pav. (a)) ir statmeno srauto (angl. k. *perpendicular – flow*) (4 pav. (b)) reaktoriai [3]. Išilginio srauto reaktoriaus pagrindinis privalumas yra trumpesni ciklai, todėl tokio dizaino reaktoriai yra efektyvesni. Dėl mažo atstumo tarp bandinio ir reaktoriaus lubų pirmtakų molekulės susiduria su paviršiais daugiau kartų, kas padidina tikimybę molekulei rasti laisvą adsorbcijos centrą, o tai lemia greitesnį paviršių prisisotinimą. Taip pat, dėl reaktoriaus mažo tūrio, nusiurbimo laikai tarp pirmtakų impulsų gali būti trumpesni lyginant su statmeno srauto reaktoriais. Išilginio srauto reaktoriaus pagrindinis trūkumas yra didelis jautrumas pirmtako skilimui ir reakcijos produktų readsorbcijai. Tai turi įtakos plonų sluoksnių storio netolygumui. Produktų readsorbcija yra labai nepageidaujamas reiškinys, nes reaktoriaus dizainas lemia tai, kad reakcijos produktų molekulės maišosi su pirmtako molekulėmis [3].



4 pav. Dažniausiai sutinkami terminio ALD reaktoriai: a) išilginio srauto, b) statmeno srauto [3].

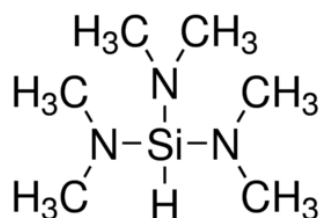
## 1.2. Silicio (IV) oksido nusodinimas

Optinės dangos yra serija sluoksnių, kurie pasižymi aukštu ir žemu lūžio rodikliais. Kai ALD metodas buvo pradėtas taikyti paprastų optinių dangų formavimui, dauguma naudojo aliuminio oksidą kaip žemo lūžio rodiklio medžiagą, kadangi terminis aliuminio oksido ALD nusodinimas yra gerai ištyrinėtas ir nereikalauja sudėtingo reaktoriaus dizaino [25]. Tačiau, sudėtingesnių optinių dangų formavimui reikia medžiagų, kurių lūžių rodiklių skirtumas yra didesnis. Dėl žemo lūžio rodiklio ir plačios draustinės juostos silicio (IV) oksidas ( $\text{SiO}_2$ ) yra viena plačiausiai optinių dangų formavimui naudojamų medžiagų [8].

Šiuo metu SiO<sub>2</sub> nusodinimui ALD metodu plačiausiai naudojami pirmtakai yra aminosilanai [26]. Tačiau, buvo pastebėta, kad terminis ALD SiO<sub>2</sub> nusodinimas, kai naudojami aminosilanai ir vanduo, pasižymi prasta išeiga ir labai lėtu sluoksnio augimu [5]. Dėl šios priežasties SiO<sub>2</sub> nusodinimui dažniausiai naudojami deguonies plazma arba ozonas [8]. Toliau bus apžvelgti šiame baigiamajame darbe SiO<sub>2</sub> nusodinimui naudoti pirmtakai.

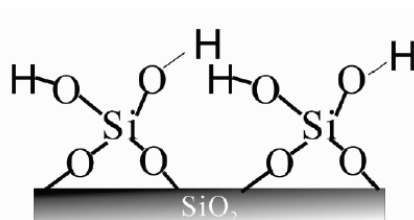
### 1.2.1. Tris(dimetilamino)silanas

Tris(dimetilamino)silanas (TDMAS) (5 pav.) yra kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios lydymosi ir virimo temperatūros yra -90 °C ir 142 °C atitinkamai. TDMAS taip pat yra labai lakus pirmtakas – 36 °C temperatūroje garų slėgis siekia 13 Torr [27].



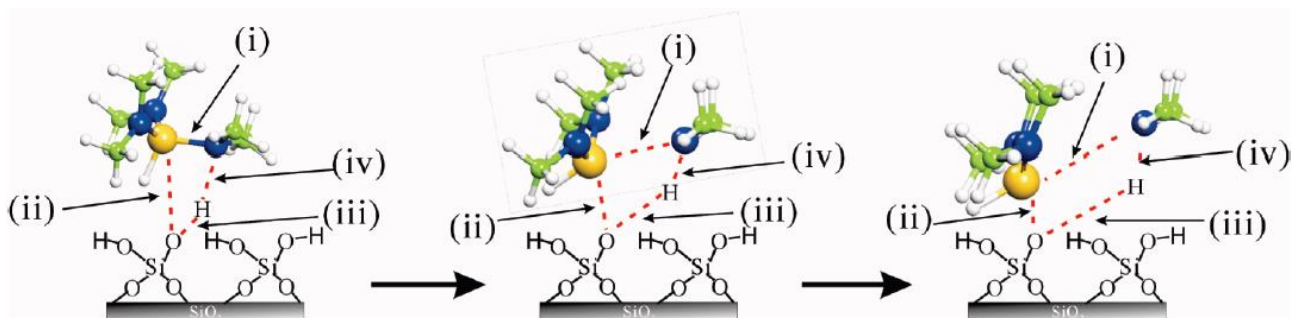
5 pav. Tris(dimetilamino)silano molekulė.

Pirmtako molekulės reakcija su paviršiumi yra vienas iš svarbiausių procesų, nulemiančių galutinę dangos kokybę. TDMAS adsorbciją ir disociaciją galima išskirti į tris žingsnius, bet pirmiausia reikia padaryti prielaidą, kad paviršius ant kurio vyksta reakcija yra prisotintas OH grupėmis (6 pav.). Taip pat svarbu paminėti, kad TDMAS molekulėje esantis H atomas yra neigiamo krūvio, bet disociacinėje chemisorbcijoje nedalyvauja, nes elektronais prisotintas dimetilamino ligandas yra geresnė nueinanti grupė [28].



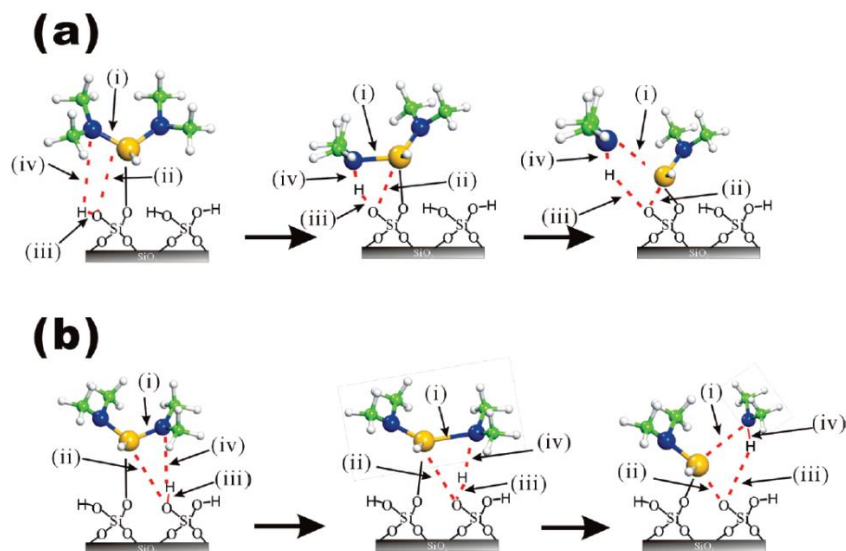
6 pav. Pilnai OH grupėmis prisotinto SiO<sub>2</sub> paviršiaus schema [28].

Pirmas chemisorbcijos žingsnis (7 pav.) vyksta kai TDMAS molekulė pasiekia paviršių ir vienos iš dimetilamino grupių N atomas atakuoja vienos iš paviršiuje esančių OH grupių H atomą, o Si atomas taikosi į tos pačios OH grupės O atomą. Šio pirmo žingsnio metu reakcija vyksta per pereinamąją būseną, kur susidaro keturnaris žiedas susidedantis iš susilpnėjusių Si–N ir O–H ryšių. Galiausiai įvyksta dalinė TDMAS disociacija ir bis(dimetilamino)sililenilo grupė adsorbuojasi, o dimetilamino molekulė atitrūksta nuo paviršiaus [28].



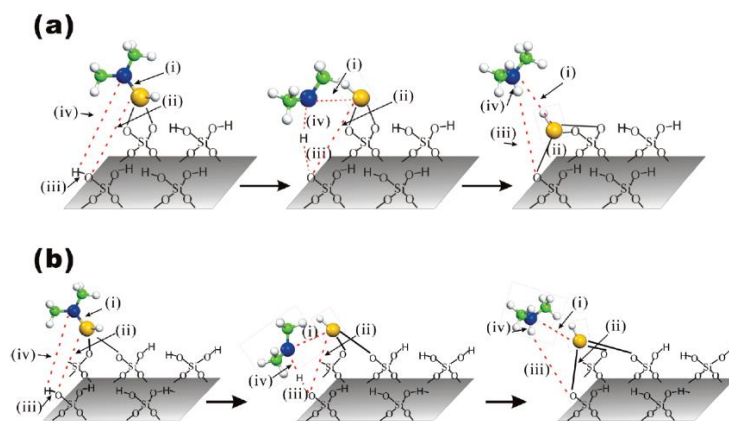
7 pav. Pirmo TDMAS disociacijos žingsnio schema. (i) Si–N atstumas TDMAS molekulėje, (ii) Si–O<sub>pavirš.</sub> atstumas, (iii) O<sub>pavirš.</sub>–H atstumas, (iv) N–H atstumas [28].

Prieš antrą chemisorbcijos žingsnį (8 pav.), adsorbatas persiorientuoja, kad viena iš dviejų likusių dimetilamino grupių būtų šalia paviršinės OH grupės. Kadangi OH grupės yra iš dviejų pusių, galimi du reakcijos keliai. Vienas iš kelių (8 pav. (a)) yra kai bis(dimetilamino)sililenilo fragmentas reaguoja su OH grupe, kuri yra prisijungusi prie to pačio Si atomo. Toks augimas įveda nukrypimą nuo tvarkingos kristalinės SiO<sub>2</sub> struktūros, kadangi (001) kristaliniame paviršiuje O atomas turi būti susijungęs su dviem greta esančiais Si atomais. Dėl šios priežasties, toks reakcijos kelias lemtų amorfinį sluoksnį. Kitas kelias (8 pav. (b)) yra kai bis(dimetilamino)sililenilo fragmentas reaguoja su OH grupe, kuri yra susijungusi su kitu Si atomu. Antro kelio atveju formuosis kristalinis SiO<sub>2</sub> sluoksnis. Nepaisant struktūrinių skirtumų, reakcija abiem keliais vyksta taip pat ir ant paviršiaus lieka dimetilaminosililenilo fragmentas bei dimetilamino molekulė pereina į dujų fazę [28].



8 pav. Antro TDMAS disociacijos žingsnio schema. (i) Si–N atstumas TDMAS molekulėje, (ii) Si–O<sub>pavirš.</sub> atstumas, (iii) O<sub>pavirš.</sub>–H atstumas, (iv) N–H atstumas [28].

Trečias disociacijos žingsnis (9 pav.) taip pat galėtų vykti dviem keliais, po kurio atitruktų paskutinė dimetilamino molekulė ir susidarytų SiH paviršiaus grupė. Tačiau J. Li ir kt. skaičiavimai parodė kad trečiasis disociacijos žingsnis yra kinetiškai ir termochemiškai neįmanomas dėl molekulėse susidarančių įtempių [28].

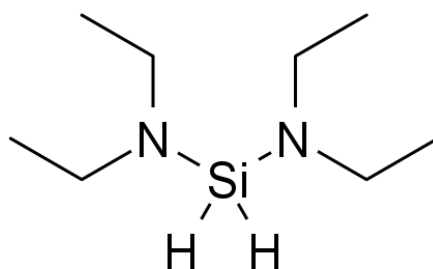


9 pav. Teorinio trečio TDMAS disociacijos žingsnio schema. (i) Si–N atstumas TDMAS molekulėje, (ii) Si–O<sub>pavirš.</sub> atstumas, (iii) O<sub>pavirš.</sub>–H atstumas, (iv) N–H atstumas [28].

Kadangi, TDMAS disociacija vyksta tik iki antro žingsnio, paviršiuje lieka dimetilamino grupė, kurios oksidavimas gali lemti sluoksnio užteršimą azotu bei anglimi. Taip pat, ne pilnas paviršiaus oksidavimas gali lemti tai, kad paviršiuje liks dimetilamino grupė, kuri steriškai trukdys prisijungti naujai pirmtako molekulei, todėl formuosis mažo tankio bei žemo lūžio rodiklio sluoksnis [28].

### 1.2.2. Bis(dietilamino)silanas

Bis(dietilamino)silanas (BDEAS) ( pav.) yra kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios lydymosi ir virimo temperatūros yra  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir  $188\text{ }^{\circ}\text{C}$  atitinkamai. BDEAS taip pat yra labai lakus pirmtakas –  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje garų slėgis siekia 30 Torr [29].



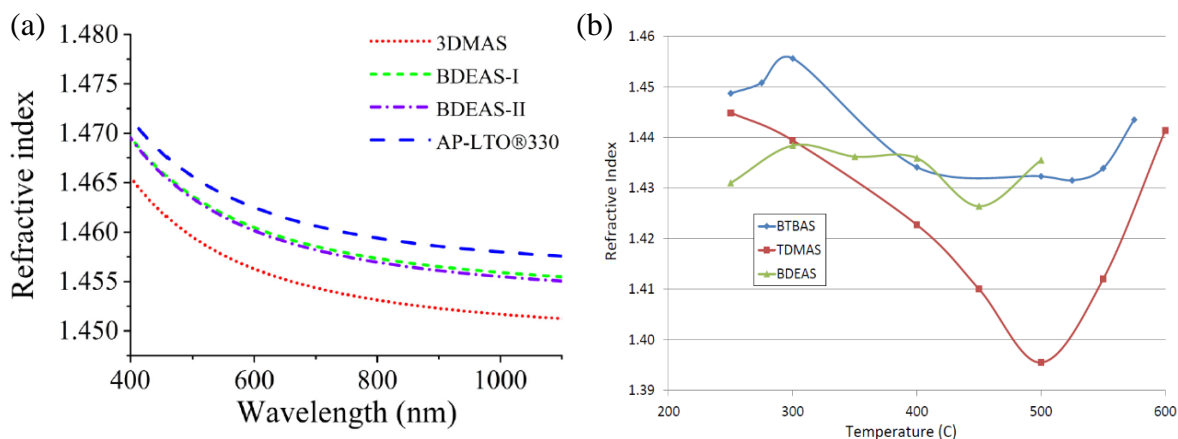
10 pav. Bis(dietilamino)silano molekulė.

BDEAS adsorbicija ir disociacija vyksta analogiškai kaip prieš tai aprašyta TDMAS pirmtakui. Esminis skirtumas yra tai, kad po BDEAS disociacijos paviršiuje nelieka alkilamino grupių, todėl tikimybė, kad sluoksniai bus užteršti anglimi ar azotu yra mažesnė, o nusodinti sluoksniai turėtų pasižymėti dideliu tankiu bei aukštu lūžio rodikliu [30].

### 1.2.3. ALD metodu nusodinti SiO<sub>2</sub> sluoksniai

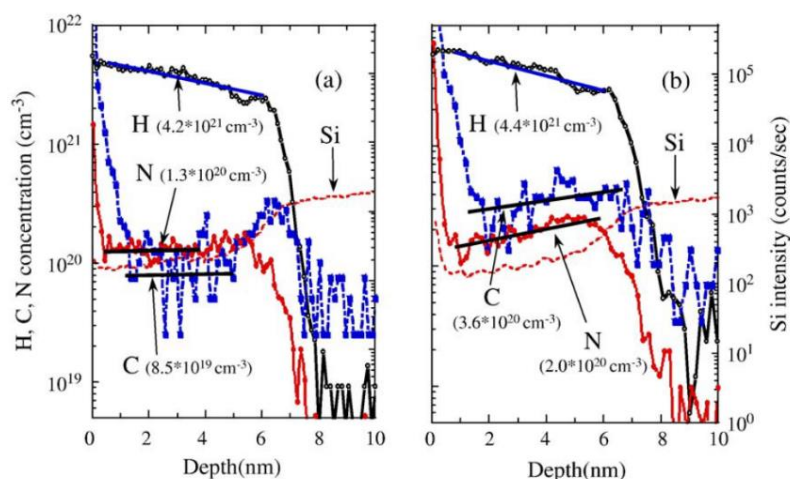
Šis teorinis aminosilanų reakcijos mechanizmas atitinka ir eksperimentinius rezultatus. Sluoksniai nusodinti naudojant TDMAS pasižymi mažesniu lūžio rodikliu, nei sluoksniai kurie buvo nusodinti naudojant BDAES (11 pav. (a)). K. Pfeiffer ir kt. VAS (angl. k. *vaccum-to-air shift*) matavimais patvirtino, kad šiuo atveju lūžio rodiklių skirtumą nulėmė skirtingi sluoksnių tankiai. VAS vertė TDMAS atveju buvo 0,4 – 0,8 % didesnė, kas reiškia, kad sluoksnis, nusodintas naudojant

TDMAS pirmtaką yra porėtesnis [8]. Panašus lūžio rodiklių skirtumas pastebimas ir prie skirtingų sluoksnių nusodinimo temperatūrų (11 pav. (b)) [31].



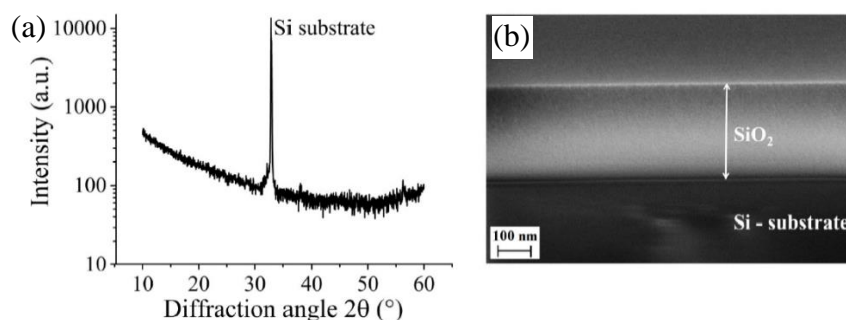
11 pav. (a) SiO<sub>2</sub> sluoksnių, nusodintų naudojant TDMAS, BDEAS ir AP-LTO®300 pirmtakus, lūžio rodiklių dispersijos [8]; (b) SiO<sub>2</sub> sluoksnių, nusodintų naudojant BTBAS, TDMAS ir BDEAS, lūžio rodiklių priklausomybė nuo nusodinimo temperatūros [31].

S. Kamiyama ir kt. pademonstravo, kad naudojant kaip pirmtaką du alkilamino ligandus turintį aminosilaną, sluoksnyje lieka mažesnė koncentracija azoto ir anglies nei kai naudojamas tris alkilamino ligandus turintis amino silanas (13 pav.). Kai naudojamas du alkilamino ligandus turintis aminosilanas (13 pav. (a)), anglies ir azoto koncentracijos dangoje buvo  $8,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ir  $1,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  atitinkamai. Dangoje nusodintoje naudojant tris alkilamino ligandus turintį pirmtaką (13 pav. (b)) anglies ir azoto koncentracijos buvo  $3,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ir  $2,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  atitinkamai [32].



12 pav. SiO<sub>2</sub> sluoksnių, nusodintų naudojant (a) BDMS ir (b) TDMAS pirmtakus, antrinių jonų masių spektrometrijos (SIMS) gylių profiliai [32].

Remiantis K. Pfeiffer ir kt. publikuotais XRD ir SEM matavimų rezultatais (14 pav.) galima daryti išvadą, kad aminosilanų adsorbcijos ir disociacijos mechanizmas, kur paviršiaus reakcija vyksta su OH grupėmis esančiomis prie vieno Si atomo, yra dominuojantis, nes gaunami sluoksniai yra amorfiniai [8].



13 pav. SiO<sub>2</sub> sluoksnio, nusodinto naudojant TDMAS pirmtaką, (a) XRD difraktograma ir (b) skerspjūvio SEM nuotrauka [8].

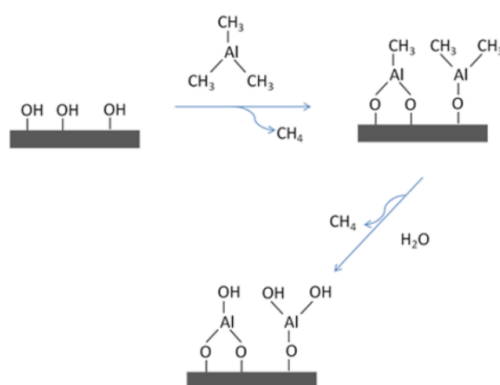
Taip pat, dėl didelio sluoksnių tankio, mažo paviršiaus šiurkštumo bei sluoksnių grynumo ALD metodu nusodinti SiO<sub>2</sub> sluoksniai dažniai naudojami ir kaip izoliacinės medžiagos [33, 34].

### 1.3. Aukšto lūžio rodiklio medžiagų nusodinimas

#### 1.3.1. Aliuminio oksidas

Aliuminio oksidas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dėl skaidrumo UV srityje ir didelio atsparumo lazerinei spinduliutei yra plačiai naudojama medžiaga optinių komponentų gamyboje [35]. Anksčiau aliuminio oksido ar nitrido nusodinimui buvo naudojamas aliuminio chloridas (AlCl<sub>3</sub>), tačiau buvo pastebėta, kad sluoksniai auga gana lėtai, nusodinimams reikalinga sąlyginai aukšta temperatūra, o reakcijos metu susidaro druskos rūgštis (HCl), kuri gali paveikti tiek nusodinamą sluoksnį, tiek aparatūros komponentus [36, 37]. Dėl šios priežasties, labai plačiai tyrinėjami 12 – 14 grupių elementų alkil–metalų junginiai. Šie junginiai dažnai pasižymi dideliu lakumu, reakingumu bei dažniausiai būna skysti, todėl kai kurie alkil–metalai jau yra sėkmingai taikomi ALD technologijoje [38 – 40]. Vienas tokių junginių yra trimetilaliuminis (TMA).

TMA yra piroforinė, kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios lydymosi ir virimo temperatūros yra 15 °C ir 127 °C atitinkamai. Taip pat, tai yra labai laki medžiaga, pasižyminti 69 Torr garų slėgiu 60 °C temperatūroje [41]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nusodinimas naudojant TMA ir vandenį yra vienas iš plačiausiai tyrinėtų ALD procesų [42, 43]. Šio nusodinimo reakcijos (14 pav.) metu susidaro labai lakus ir inertiškas šalutinis produktas – metanas, todėl nusodinti sluoksniai yra grynai ir tankūs. Dėl sąlyginai mažo TMA molekulės dydžio ir svorio, pirmtakas lengvai išnešiojamas po visą reaktorių, todėl šis procesas pasižymi dideliu tolygumu visame dengiamame plote [44].



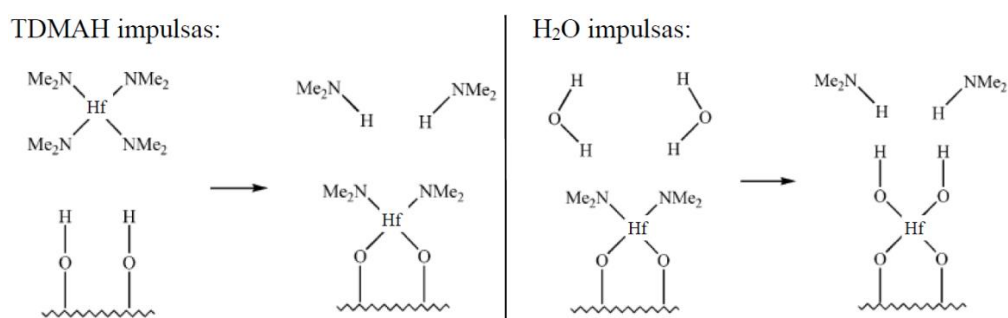
14 pav. Aliuminio oksido nusodinimo naudojant trimetilaliuminį ir vandenį schema.



### 1.3.2. Hafnio (IV) oksidas

Kita, optinių dangų gamyboje labai plačiai naudojama aukšto lūžio rodiklio medžiaga, pasižyminti skaidrumu nuo ultravioletinės iki infraraudonosios spektro srities, yra hafnio dioksidas ( $\text{HfO}_2$ ) [45]. Pirmuosiuose eksperimentuose  $\text{HfO}_2$  dangoms gauti dažniausiai buvo naudojami metalų halogenidų pirmtakai, tokie kaip hafnio chloridas ( $\text{HfCl}_4$ ) ar hafnio jodidas ( $\text{HfI}_4$ ). Tačiau buvo pastebėta, kad reakcijoms reikalinga sąlyginai aukšta temperatūra, gautos dangos pasižymi dideliu paviršiaus šiurkštumu, chloro ar jodo priemaišomis, o reakcijos produktai yra kenksmingi naudojamos įrangos komponentams [46, 47]. Todėl buvo pradėti tirti hafnio alkilamidai. Pasirinkti buvo būtent amidai, nes metalo – azoto ryšys yra silpnesnis nei metalo – halogeno (abu ryšiai yra silpnesni nei metalas – deguonis ryšys), o tai leidžia nusodinimus atlikti žemose temperatūrose [48].

Vienas tokių pirmtakų yra tetrakis(dimetilamino)hafnis (TDMAH), kuris pasižymi žema (26 – 29 °C) lydymosi temperatūra ir 1 Torr garų slėgiu 75 °C temperatūroje [49]. Taip pat, TDMAH pasižymi dideliu reakingumu, todėl jo oksidavimui net ir žemose dengimo temperatūrose užtenka vandens (15 pav.). Svarbu paminėti, kad šio nusodinimo metu susiformuoja polikristalinis  $\text{HfO}_2$  sluoksnis [50].



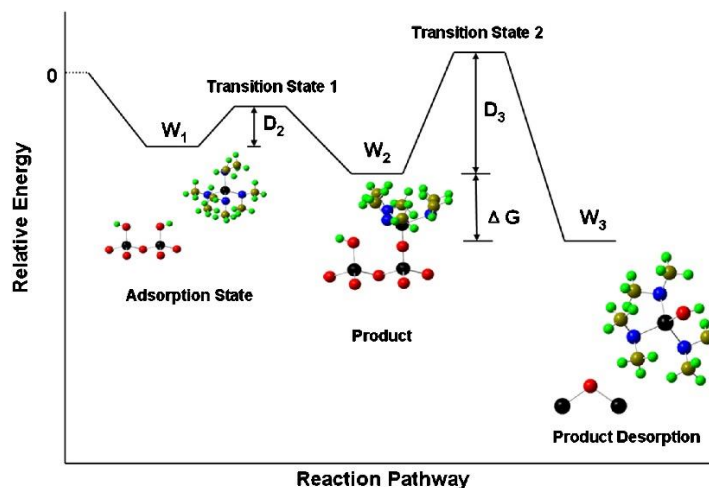
15 pav. Hafnio dioksido nusodinimo naudojant TDMAH ir vandenį schema [50].

### 1.3.3. Titano (IV) oksidas

Titano dioksidas ( $\text{TiO}_2$ ) yra plačiai tyrinėjama medžiaga kosmetikos, plastikų, dažų ir katalizės pramonėse [51]. Dėl itin aukšto lūžio rodiklio bei skaidrumo regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje spektro srityje, skaidrūs  $\text{TiO}_2$  dažnai naudojami saulės baterijų bei optinių komponentų gamyboje [52].

$\text{TiO}_2$  plonų sluoksnių nusodinimui ALD metodu dažniausiai naudojami pirmtakai yra titano tetrachloridas ( $\text{TiCl}_4$ ), titano tetraizopropoksidas (TTIP) ir tetrakis(dimetilamino)titanas (TDMAT) [53, 54]. Renkantis pirmtaką, svarbu atsižvelgti į tai, ar lengvai vyks jų oksidavimas ir ar nesusidarys kenksmingi aplinkai ar įrangai reakcijos produktai. Ne išimtis ir  $\text{TiO}_2$  pirmtakai, todėl šiame darbe bus naudojamas TDMAT.

TDMAT yra kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios virimo temperatūra 50 °C, o garų slėgis prie 60 °C siekia 1 Torr [55]. Pirmtako reakingumas leidžia nusodinimus vykdyti žemose temperatūrose, naudojant vandenį kaip oksidatorių, o reakcijų metu susidaro lakus ir inertiškas šalutinis produktas – dimetilaminas (16 pav.) [56].

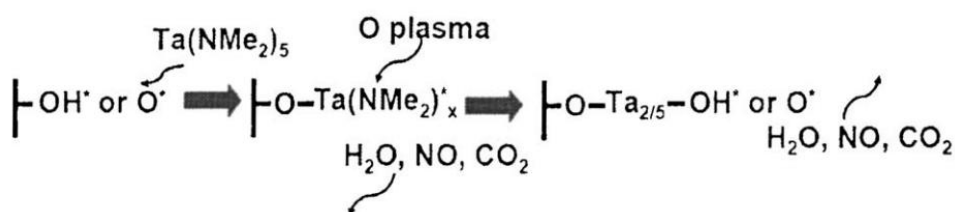


16 pav. TiO<sub>2</sub> nusodinimo naudojant TDMAT ir vandenį reakcijos kelio schema. Juodi, raudoni, mėlyni, tamsiai žali ir šviesiai žali atomai atvaizduoja Ti, O, N, C ir H atomus atitinkamai [56].

### 1.3.4. Tantalio (V) oksidas

Tantalo oksido (Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) ploni sluoksniai yra labai plačiai naudojami įvairiose srityse. Dėl didelės dielektrinės konstantos ir elektrinės varžos, Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ploni sluoksniai yra taikomi kaip dielektrikai metalas – izoliatorius – metalas atminties prietaisuose [57, 58], kondensatorių bei metalas – oksidas – puslaidininkis tranzistorių gamyboje [59, 60]. Optinių dangų taikymams dažniausiai siekiama nusodinti tantalio pentoksidą (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), kuris pasižymi sąlyginai aukštu lūžio rodikliu [61], didele dielektrine konstanta [62], didele elektrine varža [63] ir cheminiu atsparumu agresyviai aplinkai [64]. Taip pat svarbu paminėti, kad Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yra termodinamiškai stabiliausia Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> forma [65].

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nusodinimui ALD metodu dažniausiai naudojamas pirmtakas yra pentakis(dimetilamino)tantalas (PDMAT) [66 – 69]. PDMAT yra kambario temperatūroje kieta medžiaga, kurios garų slėgis prie 50 °C yra 0,5 Torr, o lydymosi ir virimo temperatūros – 100 °C ir 150 °C atitinkamai [70]. Naudojant šį pirmtaką nusodinimus galima atlikti kaip deguonies šaltinį naudojant tiek vandenį tiek deguonies plazmą. Kai naudojamas vanduo, reakcijos metu susidaro lakus šalutinis produktas – dimetilaminas, o plazminio ALD metu šalia dimetilamino susidarys ir vanduo, NO<sub>x</sub> ir CO<sub>2</sub> (17 pav.) [69].

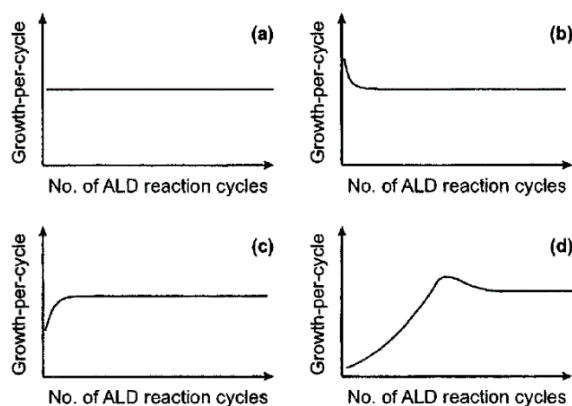


17 pav. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nusodinimo naudojant PDMAT ir deguonies plazmą schema [69].

## 1.4. Sluoksnių augimo pradžia

Siekiant nusodinti tikslius ultra plonus sluoksnius (iki 10 nm) ypatingai svarbu suprasti ir žinoti kaip auga sluoksniai. Buvo pastebėta, kad sluoksniai gali augti keturiais režimais (18 pav.) [71].

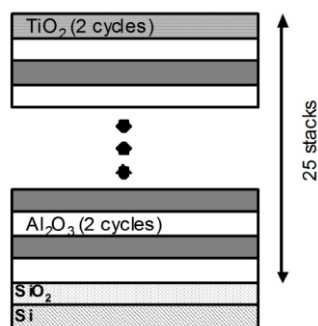




18 pav. Sluoksnių, nusodinamų ALD metodu, augimo režimai: a) tiesinis augimas, b) pagrindo pagreitintas augimas, c) pirmo tipo pagrindo sulėtintas augimas, d) antro tipo pagrindo sulėtintas augimas [71].

Medžiagos kiekį, kuris nusėda vieno ciklo metu, galima vadinti sluoksnio prieaugiu per ciklą (GPC – angl. k. *growth-per-cycle*) ir dažniausias yra išreiškiamas angstromais per ciklą (Å/c). Kai GPC viso nusodinimo metu nekinta, augimas laikomas tiesiniu (18 pav. (a)), o tokio augimo pavyzdys galėtų būti chromo nusodinimas iš  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (acac – acetilacetonas) ant aliuminio oksido [72]. GPC augimo pradžioje gali būti didesnis nei kai pasiekiamas stabilus augimas (18 pav. (b)). Tokiu atveju augimas laikomas pagrindo pagreintu augimu ir yra stebimas pavyzdžiui nusodinant  $\text{HfO}_2$  and germanio [73]. GPC gali augti kol pasiekia stabilią vertę (18 pav. (c)). Toks augimas laikomas pirmo tipo pagrindo sulėtintu augimu ir jis stebimas pavyzdžiui nusodinant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ant silicio dioksido pagrindų [44]. Augimas laikomas antro tipo pagrindo sulėtintu augimu, kai GPC vertė nusodinimo pradžioje kyla ir pasiekusi maksimumą nusileidžia iki stabilios vertės (18 pav. (d)). Tokiu augimu pasižymi  $\text{HfO}_2$  sluoksnio nusodinimas ant silicio dioksido ir vandeniliu terminuoto silicio kai pirmtakai yra  $\text{HfCl}_4$  ir vanduo [74].

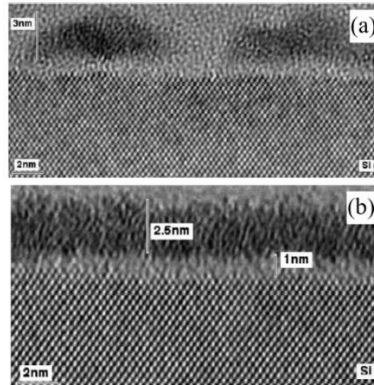
Svarbu paminėti, kad formuojant daugiasluoksnes struktūras, sluoksnio augimo režimas gali priklausyti nuo prieš tai uždengto sluoksnio medžiagos [75]. H. Tiznado ir kt. [76] pastebėjo, kad nusodinant grynus  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jų GPC buvo 0,9 Å/c ir 1,1 Å/c atitinkamai. Tuo tarpu, kai dengiamas nanolaminatas (19 pav.)  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  GPC buvo 1,0 Å/c ir 1,2 Å/c atitinkamai.



19 pav. H. Tiznado ir kt. dengtas  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanolaminatas [76].

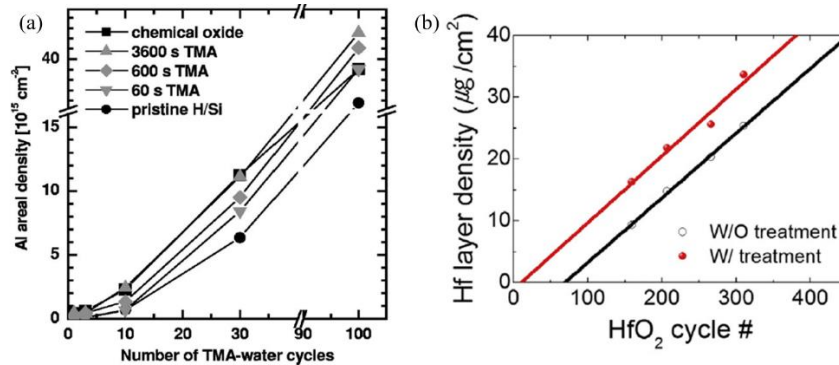
Pradinėse sluoksnio nusodinimo stadijose pasireiškiantis lėtesnis sluoksnio augimas dažnai siejamas su medžiagos salelių formavimusi (20 pav. (a)) [71, 77]. Kai siekiama nusodinti ultra plonus sluoksnius, salelių formavimasis yra nepageidautinas todėl ieškoma būdų kaip to išvengti. Vienas

galimų variantų yra paruošiamojo sluoksnio nusodinimas (20 pav. (b)). E. P. Gusev ir kt. [77] pademonstravo, kad ant silicio plokštės cheminiais būdais nusodintas 1 nm storio SiO<sub>2</sub> sluoksnis užtikrino HfO<sub>2</sub> augimą vientisu sluoksniu.



20 pav. HRTEM nuotraukos a) ant fluoro rūgštimi apdorotos silicio plokštės ALD metodu nusodintas HfO<sub>2</sub> sluoksnis (salemės), b) Si / SiO<sub>2</sub> (1 nm) / HfO<sub>2</sub> (2,5 nm) sistema [77].

Paruošiamieji sluoksniai taip pat gali būti formuojami ir ALD metodu. M. M. Frank ir kt. [78] pademonstravo, kad prailgintas pirmasis pirmtako impulsas sumažina ciklų skaičių, kurio reikia, kad būtų pasiektas stabilus GPC (21 pav. (a)). Ilgos pirmtako dozės, kai vyksta į klasikinį CVD panašus procesas, taip pat suteikia galimybę lengviau nusodinti sluoksnius ant chemiškai stabilų pagrindų, tokių kaip grafenas (21 pav. (b)) [79].



21 pav. a) Aliuminio tankio priklausomybė nuo uždengtų ciklų skaičiaus, kai naudojamos skirtingos pirmo TMA impulso trukmės [78], b) Hafnio tankio priklausomybė nuo uždengtų ciklų skaičiaus kai dengiama be paruošiamojo sluoksnio (juoda) ir su paruošiamuoju sluoksniu (raudona) [79].

## 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

### 2.1. Bandiniai ir jų paruošimas

Tyrimams naudojami abipusiai poliruoti 1 mm ir 2 mm storio, 25,4 mm diametro kvarciniai (FS – angl. k. *fused silica*) pagrindai. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių storio nustatymui iš optinio pralaidumo spektro buvo naudojami 1 mm, 25,4 mm diametro FS pagrindai su jonapluoščio dulkinimo technologija (IBS – angl. k. *ion beam sputtering*) nusodintais 77 nm storio HfO<sub>2</sub> pasluoksniais. Prieš dengimą bandiniai nuplaunami UCS 40 Optimal Technologies ultragarsiniame optinių komponentų plovimo įrenginyje. Siekiant užtikrinti vienodas dengimo sąlygas kai naudojami skirtingi deguonies šaltiniai, ploni sluoksniai nusodinami tik ant vienos bandinio pusės. Šiam tikslui pasiekti, viena bandinių pusė užklijuojama vakuuminėms sistemoms skirta bei aukštai temperatūrai atsparia Kapton® juosta.

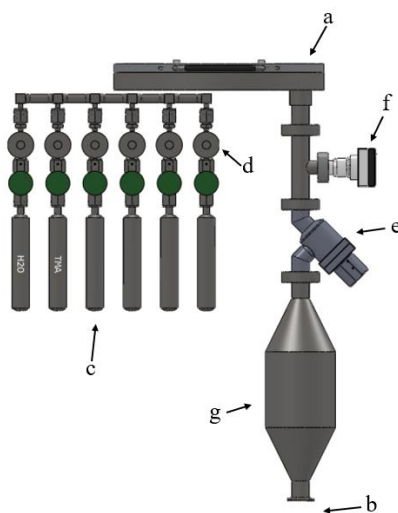
### 2.2. Dielektrinių plonų sluoksnių sintezė

#### 2.2.1. Reagentai

Tris(dimetilamino)silanas (TDMAS) (99 % grynumo), bis(diethylamino)silanas (BDEAS) (99 % grynumo), trimetilaliuminis (TMA) (98 % grynumo), tetrakis(dimetilamino)hafnis (TDMAH) (98 % grynumo), tetrakis(dimetilamino)titanas (TDMAT) (99 % grynumo) ir pentakis(dimetilamino)-tantalas (PDMAT) (98 % grynumo) įsigyti iš Strem Chemicals. Dejonizuotas vanduo. N<sub>2</sub> (99,999 % grynumo), Ar (99,999 % grynumo) ir O<sub>2</sub> (99,999 % grynumo) dujos įsigytos iš Elme Messer Gaas.

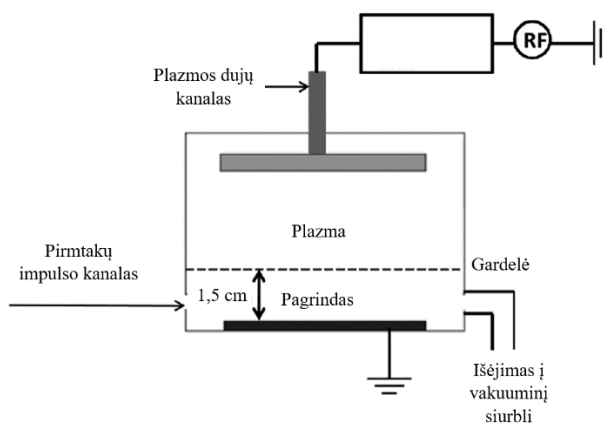
#### 2.2.2. Sintezės įranga

Ploni sluoksniai nusodinami naudojant Veeco Savannah S200 ALD reaktorių. Atominių storio sluoksnio nusodinimo sistemą sudaro: 200 mm diametro, 7 mm aukščio (15 mm aukščio, jeigu naudojamas plazmos šaltinis) reaktorius, vakuuminis siurblys, pirmtakų cilindrai, impulsų ir siurbimo sklendžių atidarymo/uždarymo mechanizmai, vakuumo daviklis bei didelio paviršiaus ploto dujų gaudyklė (22 pav.).



22 pav. ALD sistemos schema: a – reaktorius, b – išėjimas į vakuuminį siurbly, c – pirmtakų cilindrai, d – pirmtakų impulsų sklendės, e – siurbimo sklendė, f – vakuumo daviklis, g – didelio paviršiaus ploto dujų gaudyklė.

Nusodinimų metu sistemos komponentai, remiantis gamintojų rekomendacijomis, kaitinami iki 150 °C, o reaktoriaus, į kurį patalpinami dengimui paruošti pagrindai, darbinės temperatūros diapazonas yra 25 – 350 °C. Siekiant užtikrinti mažiau lakių pirmtakų pakankamą dalinį garų slėgį cilindre, cilindrai taip pat gali būti kaitinami. Šiame baigiamajame darbe naudotų pirmtakų temperatūros nusodinimo metu: TMA – kambario temperatūros, TDMAS ir BDEAS – 50 °C, TDMAH ir TDMAT – 75 °C, PDMAT – 110 °C. Ozono generavimui naudojamas Veeco Savannah ozono generatorius. Deguonies plazmos generavimui naudojamas talpuminio ryšio plazmos šaltinis, turintis metalinę gardelę (nerūdijančio plieno plokštė su tam tikro diametro kiaurymėmis) (23 pav.), kurios viena iš paskirčių yra apsaugoti dengiamus paviršius nuo intensyvaus bombardavimo jonais. Keičiant gardės kiaurymių diametrą, keičiasi plazmos jonų ir radikalų, pasiekiančių dengiamus paviršius, santykis. Procesai, kai naudojama gardelė su mažesnėmis kiaurymėmis, šiame darbe toliau bus vadinami mažo plazmos pralaidumo procesais, o procesai, kuriuose naudojama gardelė su didesnėmis kiaurymėmis – didelio plazmos pralaidumo procesais. Visais atvejais nusodinimui naudojant deguonies plazmą, į plazmos šaltinį leidžiamas 100 sccm O<sub>2</sub> srautas.



23 pav. ALD reaktoriaus su plazmos šaltiniu schema

### 2.2.3. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių sintezės metodika

Eksperimentams naudojami keturi bandiniai: vienas 1 mm FS, vienas 1 mm FS su HfO<sub>2</sub> pasluoksniu ir du 2 mm FS pagrindai. Visi bandiniai dedami užklijuota puse ant ALD reaktoriaus dugno centre. Reaktorius atsiurbiamas iki 10<sup>-2</sup> mbar eilės slėgio. Procesų, kai oksidavimui naudojamas ozonas, metu reaktoriuje palaikomas 30 sccm N<sub>2</sub> nešančiųjų dujų srautas. Procesų, kai oksidavimui naudojama deguonies plazma, metu reaktoriuje palaikomas 40 sccm Ar nešančiųjų dujų srautas. Kadangi aminosilanų reakcija su dengiamais paviršiais yra lėta [8, 30, 31], plonų sluoksnių nusodinimai atliekami ekspoziciniu režimu, t. y. pirmtakų impulso metu sustabdomas reaktoriaus siurbimas ir nešančiųjų dujų srautas, o po pirmtako impulso, jis išlaikomas reaktoriuje 5 s. Visais atvejais SiO<sub>2</sub> pirmtako impulso trukmė yra 0,15 s. Visais atvejais nusodinam 1000 ciklų.

Oksidavimui naudojant ozoną, vienas ciklas susideda iš pirmtako impulso, pirmtako išlaikymo reaktoriuje, reaktoriaus prasiurbimo, ozono impulso, ozono išlaikymo reaktoriuje ir dar vieno reaktoriaus prasiurbimo.

Oksidavimui naudojant deguonies plazmą, vienas ciklas susideda iš pirmtako impulso, pirmtako išlaikymo reaktoriuje, reaktoriaus prasiurbimo, plazmos impulso ir dar vieno reaktoriaus prasiurbimo.

Detalesni nusodinimo parametrai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių nusodinimo parametrai. Visai atvejais nusodinami 1000 ciklų. Pirmtakų impulsas visais atvejais 0,15 s. Nusodinimams nuo nr. 6 naudojamas didelis plazmos pralaidumas, lyginant su nusodinimais nr. 1 – 5.

Nr.	T <sub>reakt.</sub> , °C	Pirmtakas	O <sub>2</sub> šaltinis	Prasiurbimas I, s	Ozono / plazmos impulsas, s	Prasiurbimas II, s	Plazmos galia, W
1	150	TDMAS	Plazma	6	12	10	200
2	150	TDMAS	Plazma	6	12	10	100
3	150	TDMAS	Plazma	6	12	10	300
4	150	TDMAS	Plazma	6	40	10	100
5	150	TDMAS	Plazma	6	6	10	100
6	150	TDMAS	Plazma	6	6	10	100
7	75	TDMAS	Plazma	40	6	30	100
8	150	TDMAS	O <sub>3</sub>	10	0,04	10	-
9	150	TDMAS	Plazma	10	6	10	100
10	150	TDMAS	Plazma	20	6	20	100
11	150	TDMAS	Plazma	30	6	30	100
12	150	BDEAS	O <sub>3</sub>	10	0,04	10	-
13	150	BDEAS	Plazma	10	6	10	100

#### 2.2.4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ir Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plonų sluoksnių sintezės metodika

Eksperimentams naudojami keturi bandiniai: vienas 1 mm FS ir trys 2 mm FS. Visi bandiniai dedami užklijuota puse ant ALD reaktoriaus dugno centre. Reaktorius atsiurbiamas iki 10<sup>-2</sup> mbar eilės slėgio. Nusodinimai atliekami prie 150 °C nuolatinio nešančiųjų dujų srauto režimu. Pirmtakų oksidavimui naudojami du deguonies šaltiniai: dejonizuotas vanduo arba deguonies plazma. Vienas nusodinimo ciklas susideda iš keturių žingsnių: pirmtako impulso, reaktoriaus prasiurbimo, dejonizuoto vandens arba plazmos impulso ir dar vieno reaktoriaus prasiurbimo, kurių vertės pasirinktos remiantis literatūros šaltiniais bei gamintojų rekomendacijomis. Kiekvienu nusodinimu siekiama nusodinti apie 100 nm storio sluoksnį, todėl ciklų skaičius pasirenkamas remiantis anksčiau atliktais tyrimais. Detalus nusodinimo parametrai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ir Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plonų sluoksnių nusodinimo parametrai.

Medžiaga	Pirmtakas	O <sub>2</sub> šaltinis	Ciklų sk.	Pirmtako impulsas, s	Prasiurbimas I, s	Dejonizuoto vandens / plazmos impulsas, s	Prasiurbimas II, s	Nešančiųjų dujų tipas ir srautas, sccm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TMA	H <sub>2</sub> O	1000	0,02	6	0,02	6	N <sub>2</sub> 20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TMA	Plazma	1000	0,02	6	6	6	Ar 40
HfO <sub>2</sub>	TDMAH	H <sub>2</sub> O	950	0,20	10	0,02	10	N <sub>2</sub> 90
HfO <sub>2</sub>	TDMAH	Plazma	600	0,20	10	0,02	10	Ar 40
TiO <sub>2</sub>	TDMAT	H <sub>2</sub> O	2100	0,15	10	0,02	10	N <sub>2</sub> 30
TiO <sub>2</sub>	TDMAT	Plazma	2100	0,15	10	6	10	Ar 40
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PDMAT	H <sub>2</sub> O	1500	0,80	14	0,02	14	N <sub>2</sub> 90
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PDMAT	Plazma	1100	0,80	14	6	14	Ar 40

## 2.3. Plonų sluoksnių charakterizavimo metodai

### 2.3.1. Optinio spektro matavimai

Nusodintų plonų sluoksnių optinio pralaidumo ir atspindžio spektrai registruojami EssentOptics Photon RT spektrofotometru (24 pav.) 185 – 1000 nm spektrinėje srityje.



24 pav. EssentOptics Photon RT spektrofotometras.

### 2.3.2. Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai

Nusodintų plonų sluoksnių rentgenogramos užrašomi rentgeno spindulių difraktometru Rigaku SmartLab. Difraktometre sumontuotas 9 kW galios rentgeno spindulių šaltinis su besisukančiu vario anodu. Rentgeno spinduliuotės bangos ilgis 1,54183 Å (Cu K $\alpha_{1,2}$  spinduliuotė). Šaltinio darbinis režimas: U = 45 kV, I = 200 mA. Rentgenogramos užrašomos slystančio kampo (angl. k. *grazing incidence*) metodu. Kampas omega tarp pirminio lygiagrečių rentgeno spindulių pluoštelių ir bandinio paviršiaus – 0,5 laipsnio.

### 2.3.3. Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos matavimai

Nusodintų plonų sluoksnių rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos (XPS – angl. k. *X-ray photoelectron spectroscopy*) matavimai atliekami Kratos Axis Supra spektrometru naudojant monochromatinę Al K $\alpha$  spinduliuotę. Šaltinio darbinis režimas: U = 15 kV, I = 25 mA. Visi bandiniai prieš matavimą 120 s valomi 500 eV energijos Ar<sup>+</sup> jonais. Apžvalginiai spektrai užrašomi iš 300 x 700  $\mu$ m ploto naudojant 160 eV pralaidumo energiją. Aukštos raiškos spektrai užrašomi iš 300 x 700  $\mu$ m ploto naudojant 20 eV pralaidumo energiją.

### 2.3.4. Skenuojanti elektronų mikroskopija

Bandinių paviršiaus morfologijos matavimai atlikti Helios Nanolab 650 skenuojančiu elektrų mikroskopu (SEM). Prieš matavimą ant bandinių uždulkinamas plonas (5 nm) sluoksnis chromo naudojant Quorum Q150T ES įrangą. Elektronų šaltinio darbiniai parametrai: U = 5 kV, I = 0,1 nA. Matavimai atliekami 150000 kartų didinimu.

### 2.3.5. Atominių jėgų mikroskopija

Nusodintų plonų sluoksnių paviršiaus šiurkštumas nustatomas Veeco Dimension Edge atominių jėgų mikroskopu (AFM – angl. k. *atomic force microscopy*) (25 pav.) naudojant pusiau kontaktinį virpančio zondo režimą (angl. k. *tapping mode*). Paviršiaus šiurkštumas įvertinamas skenuojant 10 x 10  $\mu$ m plotą keliose skirtingose vietose ir suvidurkinant gautas vertes.



25 pav. Veeco Dimension Edge atominių jėgų mikroskopas.

### 2.3.6. Pažaidos lazerio spinduliuote slenksčio matavimai

Nusodintų plonų sluoksnių pažaidos lazerio spinduliuote slenksčio (LIDT – angl. k. *laser induced damage threshold*) matavimai atlikti remiantis tarptautiniame standarte ISO 21254-1 aprašyta „*test 1-on-1*“ procedūra. Šiems tyrimams buvo naudojamas UAB Ekspla Nd:YAG NL 120 lazeris su trečios harmonikos bangos ilgio  $\lambda = 355$  nm spinduliuote ir impulsų trukme –  $\tau \sim 2,5$  ns. Keičiant bandinio pozicijos vietą ir krentančios į jį spinduliuotės energiją kiekvienu praleidžiamu lazerio impulsu yra eksponuojamas vis naujas paviršiaus plotelis (atitinka ISO standarte aprašomą procedūrą). Sąveikos vietų pažaidos nustatymas mikroskopine inspekcija ir atitinkamai išmatuoti energijos tankiai leido įvertinti tiek dėl defektų įtakos sukeltus pažeidimus, kurie pasireiškia prie mažesnių energijos tankių, tiek ir paviršių atsparumą aukščiausiam energijos tankiui, kur, tikėtina, pataikoma į ypač kokybiškos dangos ir pagrindo paviršiaus vietas. Tai pasiekama vadinama mikrofokusavimo metodika, naudojant mažesnę nei aprašoma standartinėse LIDT matavimo procedūrose pluošto efektyvųjį diametrą ant bandinio paviršiaus, kuris šiuose tyrimuose yra apie 0,06 mm.

### 2.3.7. Duomenų analizė

Optinių spektrų matavimai analizuoti naudojantis OptiChar, OptiRe ir TFCalc programomis. XRD duomenys analizuoti naudojantis Match! Programa. XPS duomenys analizuoti CasaXPS ir Avantage programomis. Grafikai braižyti Origin 2021b (OriginLab) ir MS Excel programomis.

## 2.4. Sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimas

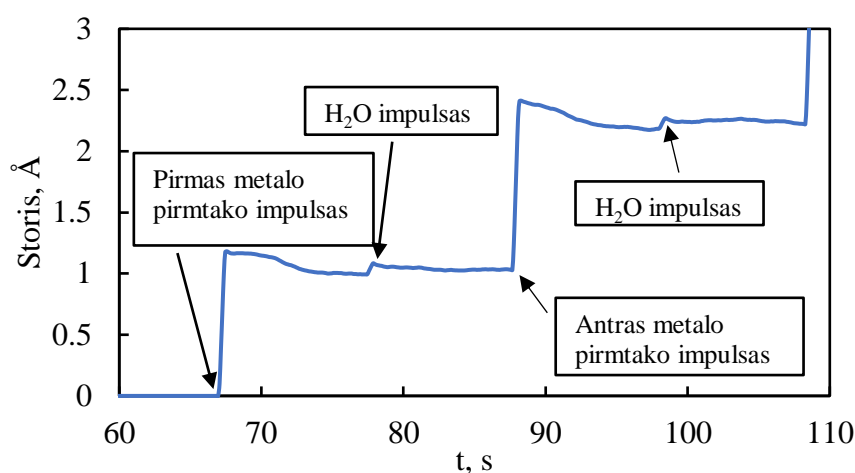
Tyrimai atliekami naudojant kvarcinio kristalo mikrosvarstyklės (QCM – angl. k. *quartz crystal microbalance*) – itin jautrų masės pokyčio matavimo prietaisą, susidedantį iš plono kvarco monokristalo disko su metaliniais elektrodais abiejose jo pusėse. Kristalas yra gaminamas taip, kad osciliuotų tam tikru rezonanciniu dažniu  $f$ . Bet koks masės pokytis kartu sukelia ir rezonancinio dažnio pokytį  $\Delta f$ , susijusį su masės pokyčiu tokia priklausomybe:  $\Delta m = -C \cdot \Delta f$ , kur  $C$  yra konstanta priklausanti nuo kvarco disko storio ir kitų jo savybių. Šis metodas leidžia stebėti sluoksnio augimą ir sluoksnio augimo greičio pokyčius ALD proceso metu. Siekiant susieti masės pokytį su nusodinamo sluoksnio storiu, reikalingi nusodinamos medžiagos savybių, tokių kaip tankis,  $z$ -santykis, instrumentinis faktorius, tyrimai. Kadangi šio tyrimo tikslas yra nustatyti sluoksnio augimo greičio dinamikos tendencijas, tyrimams naudojami gamintojų nustatyti parametrai.



Sluoksniai nusodinami tiesiai ant matavimams naudojamo Inficon 750-1058-G10 kristalo prie 150 °C ir 120 °C naudojant ištisinį nusodinimo režimą ir vandenį kaip deguonies šaltinį. Vienas ALD ciklas susideda iš metalo pirmtako impulso, prasiurbimo, vandens impulso ir prasiurbimo.

Prieš kiekvieną nusodinimą, keičiant nešančiųjų dujų srautą, keičiasi kristalo temperatūrinis režimas, todėl skiriama laiko QCM matuoklio stabilizacijai. Kai nešančiųjų N<sub>2</sub> dujų srautas pakeičiamas iš 20 sccm į 90 sccm ir iš 90 sccm į 20 sccm skiriama 20 min QCM matuoklio stabilizacijai. Kai nešančiųjų N<sub>2</sub> dujų srautas keičiamas iš 20 sccm į 30 sccm ir iš 30 sccm į 20 sccm, skiriama 10 min QCM matuoklio stabilizacijai.

Dengimų eigoje fiksuojami sluoksnio storio pokyčiai per ciklą. Storio pokytis per ciklą apskaičiuojamas atėmus storio vertę prieš pirmą metalo pirmtako impulsą iš storio vertės prieš antrą metalo pirmtako impulsą (26 pav.)



26 pav. Dviejų ALD ciklų QCM parodymai.

Tyrimui pasirinktos medžiagų kombinacijos atsižvelgiant į galimų optinių dangų struktūras.

#### 2.4.1. Hafnio ir aliuminio oksidų nusodinimas

Ant iš anksto ant QCM kristalo nusodinto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sluoksnio, kurio storis yra apie 8 – 10 nm, nusodinamas HfO<sub>2</sub> sluoksnis (0,2 s / 15 s / 0,02 s / 15 s). 90 sccm N<sub>2</sub> dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Iš viso dengiama 30 ciklų, fiksuojant storių pokyčius po kiekvieno ciklo. Ant nusodinto HfO<sub>2</sub> sluoksnio dengiama 100 ciklų Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,02 s / 9 s / 0,02 s / 9 s). 20 sccm N<sub>2</sub> dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Fiksuojami pirmų 30 ciklų storių pokyčiai po kiekvieno ciklo.

#### 2.4.2. Titano ir aliuminio oksidų nusodinimas

Ant iš anksto ant QCM kristalo nusodinto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sluoksnio, kurio storis yra apie 8 – 10 nm, nusodinamas TiO<sub>2</sub> sluoksnis (0,15 s / 15 s / 0,02 s / 15 s). 30 sccm N<sub>2</sub> dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Iš viso dengiama 30 ciklų, fiksuojant storių pokyčius po kiekvieno ciklo. Ant nusodinto TiO<sub>2</sub> sluoksnio dengiama 100 ciklų Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,02 s / 9 s / 0,02 s / 9 s). 20 sccm N<sub>2</sub> dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Fiksuojami pirmų 30 ciklų storių pokyčiai po kiekvieno ciklo.



### 2.4.3. Tantalo ir aliuminio oksidų nusodinimas

Ant iš anksto ant QCM kristalo nusodinto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sluoksnio, kurio storis yra apie 8 – 10 nm, nusodinamas  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sluoksnis (0,8 s / 22 s / 0,02 s / 22 s). 90 sccm  $\text{N}_2$  dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Iš viso dengiama 30 ciklų, fiksuojant storių pokyčius po kiekvieno ciklo. Ant nusodinto  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sluoksnio dengiama 100 ciklų  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,02 s / 9 s / 0,02 s / 9 s). 20 sccm  $\text{N}_2$  dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Fiksuojami pirmų 30 ciklų storių pokyčiai po kiekvieno ciklo.

### 2.4.4. Aliuminio, hafnio, titano ir tantalo oksidų nusodinimai ant silicio dioksido

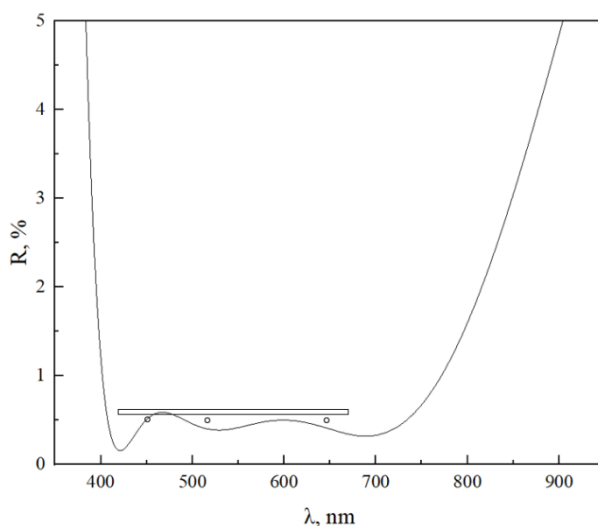
Naudojant TDMAS ir  $\text{O}_3$  ant QCM kristalo nusodinamas  $\text{SiO}_2$  pasluoksnis. Dengiama 100 ciklų (0,15 s / 7 s / 0,04 / 10 s). 30 sccm  $\text{N}_2$  dujų srautas naudojamas kaip nešančios dujos. Gaunamas pasluoksnio storis yra 4 – 5 nm. Ant nusodinto  $\text{SiO}_2$  pasluoksnio nusodinamos kitos medžiagos –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (nusodinimo parametrai pateikti 2.4.1., 2.4.2. ir 2.4.3. sekcijose). Nusodinant kiekvieną iš medžiagų, fiksuojami pirmų 30 ciklų storių pokyčiai po kiekvieno ciklo.

Atlikti  $\text{SiO}_2$  augimo ant kitų medžiagų tyrimo neleidžia reaktoriaus dizainas.

## 2.5. Optinės dangos nusodinimas

Siekiant patikrinti sluoksnių augimą ir jų augimo įtaką optinių dangų charakteristikoms bei praktiškai pritaikyti tirtų medžiagų dengimo parametrus, nuspręsta suformuoti skaidrinančią optinę dangą ant optinių komponentų, kurie bus naudojami lazerinėse sistemose.

Visų pirma, remiantis eksperimentinės dangos reikalavimais spektrinėms charakteristikoms, TFCalc programa sumodeliuojama optinės dangos konstrukcija. Optinė danga turi pasižymėti mažesniu nei 0,6 % atspindžio koeficientu 450 nm, 520 nm ir 645 nm bangos ilgiuose. Technologiškai, nusodinti tiksliai reikalavimus atitinkančią optinę dangą yra labai sudėtinga, todėl modeliuojant pasirenkamas platesnis skaidrinančios optinės dangos diapazonas: 420 nm – 670 nm. Sumodeliuotos dangos atspindžio spektras pateiktas 27 pav., o konstrukcija, kartu su sluoksnių nusodinimo parametrais, 4 lentelėje.

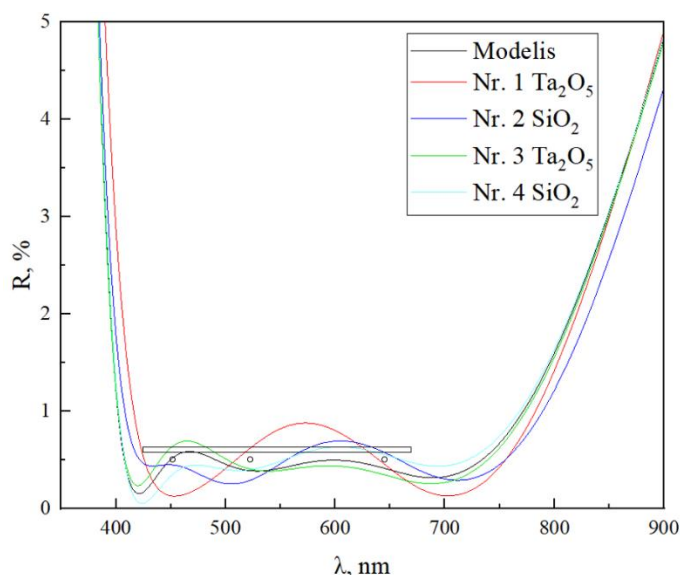


27 pav. TFCalc programa sumodeliuotas skaidrinančios optinės dangos spektras. Stačiakampis – plačiajuostis optinės dangos taikiny 420 nm – 670 nm  $R \% < 0,6 \%$ , apskritimai – taškiniai optinės dangos taikiniai: 450 nm, 520 nm ir 645  $R \% < 0,5 \%$ .

4 lentelė. Skaidrinančios optinės dangos konstrukcija ir sluoksnių nusodinimo parametrai (sl. – sluoksnis, imp. I – pirmtako impulsas, užlaik. I – pirmtako užlaikymas reaktoriuje, pras. I – reaktoriaus prasiurbimas po pirmtako impulso arba užlaikymo, imp. II – oksidatoriaus impulsas, užlaik. II – oksidatoriaus užlaikymas reaktoriuje, pras. II – reaktoriaus prasiurbimas po oksidatoriaus impulso arba užlaikymo).

Sl. nr. ir medžiaga	Sluoksniu storis, nm	ALD ciklas, s		Preliminarus ciklų skaičius
		imp. I / užlaik. I / pras. I	imp. II / užlaik. II / pras. II	
1. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,7	0,8 / - / 15	0,02 / - / 15	193
2. SiO <sub>2</sub>	38,6	0,15 / 5 / 10	0,04 / 5 / 10	772
3. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	132,8	0,8 / - / 15	0,02 / - / 15	1747
4. SiO <sub>2</sub>	90,1	0,15 / 5 / 10	0,04 / 5 / 10	1800

Taip pat, TFCalc programa įvertinama kiekvieno sluoksniu storio paklaidų, jeigu nusėda 3 nm plonesnis sluoksnis, įtaka galutinei skaidrinančiai optinei dangai (28 pav.). Kaip matoma, pirmo sluoksniu storio paklaida labiausiai veikia galutinės skaidrinančios dangos optinį spektrą. Dėl šios priežasties atliekamas kontrolinis dengimas, skirtas optinės dangos konstrukcijos testavimui bei realiems sluoksniu augimo greičiams nustatyti.

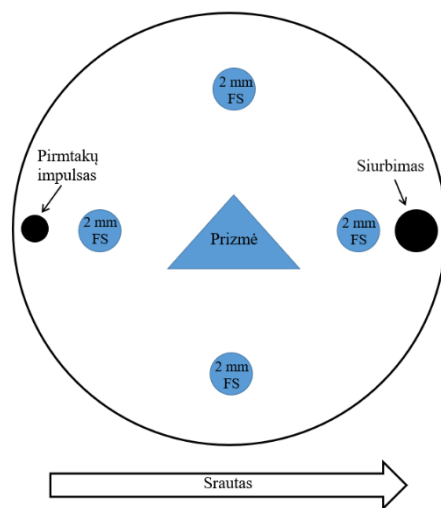


28 pav. TFCalc programa sumodeliuotų sluoksniu storio paklaidų, jei nusėda 3 nm plonesnis sluoksnis, įtaka galutinei skaidrinančiai optinei dangai. Stačiakampis – plačiajuostis optinės dangos taikiny 420 nm – 670 nm R % < 0,6 %, apskritimai – taškiniai optinės dangos taikiniai: 450 nm, 520 nm ir 645 nm R % < 0,5 %.

Kadangi skaidrinanti optinė danga bus nusodinama ant 50 mm diametro pussferės formos lęšių pagamintų iš FS stiklo, atitinkamai parenkami kontrolinio nusodinimo ir nusodinimo ant optinių komponentų parametrai. Nusodinimai atliekami esant 150 °C reaktoriaus temperatūrai. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nusodinami naudojant PDMAT pirmtaką, kuris procesų metu kaitinamas iki 110 °C, ir vandenį oksidavimui. SiO<sub>2</sub> ploni sluoksniai nusodinami naudojant BDEAS pirmtaką, kuris procesų metu kaitinamas iki 50 °C, ir ozoną oksidavimui.

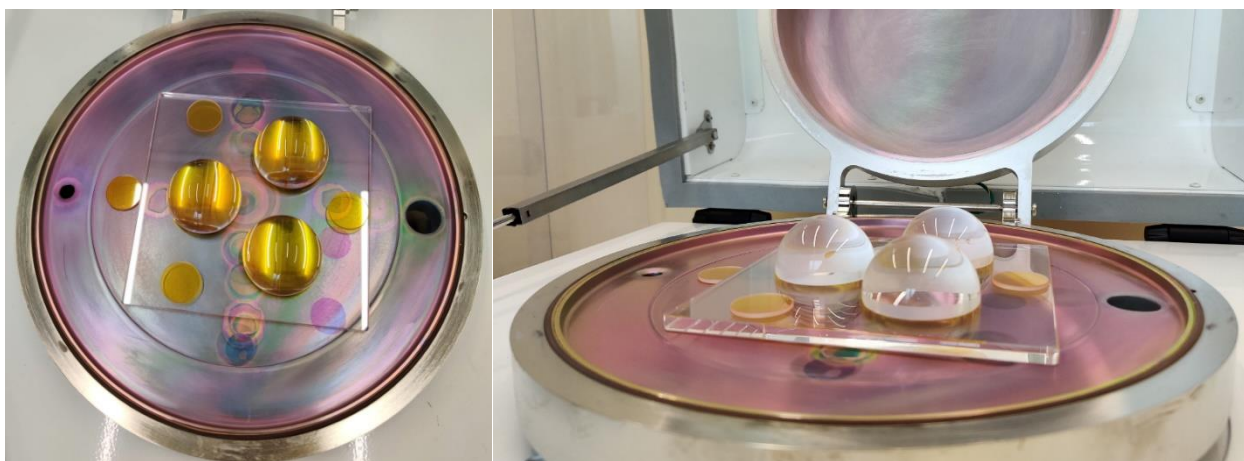
Siekiant patikrinti dangos tolygumą reaktoriuje, kontrolinio nusodinimo metu dengiami keturi, ultragarsiniame optinių komponentų plovimo įrenginyje nuplauti, 2 mm storio FS stiklai, kurių vienas

iš optinių paviršių yra užklijuotas Kapton® juosta. Taip pat, siekiant patikrinti ar pirmtakas pasiekia optinius paviršius, kurie nėra tiesioginiame dujų sraute, į reaktorių patalpinama ant šono paguldyta prizmė, kurios statinių išmatavimai 25 mm x 25 mm. Bandinių išdėliojimas reaktoriuje pateiktas 29 pav.



29 pav. Bandinių išdėliojimo kontrolinio skaidrinančios optinės dangos nusodinimo metu schema.

Po kontrolinio dengimo, įvertinant nusodintos optinės dangos optinio pralaidumo ir atspindžio spektrinių matavimų rezultatus, pakoreguojama dangos nusodinimo receptūra ir atliekamas dengimas ant sferinių lęšių. Prieš dengimą lęšiai plaunami ultragarsiniame optinių komponentų plovimo įrenginyje ir priklijuojami dvipuse Kapton® juosta ant 6 mm storio 200 mm x 200 mm kvarcinio stiklo. Kadangi lęšių optinio pralaidumo ir atspindžio matavimams reikalinga speciali įranga, optinės dangos įvertinimui į reaktorių taip pat patalpinami keturi, ultragarsiniame optinių komponentų plovimo įrenginyje nuplauti, 2 mm storio FS stiklai, kurių vienas iš optinių paviršių yra užklijuotas Kapton® juosta (30 pav.)

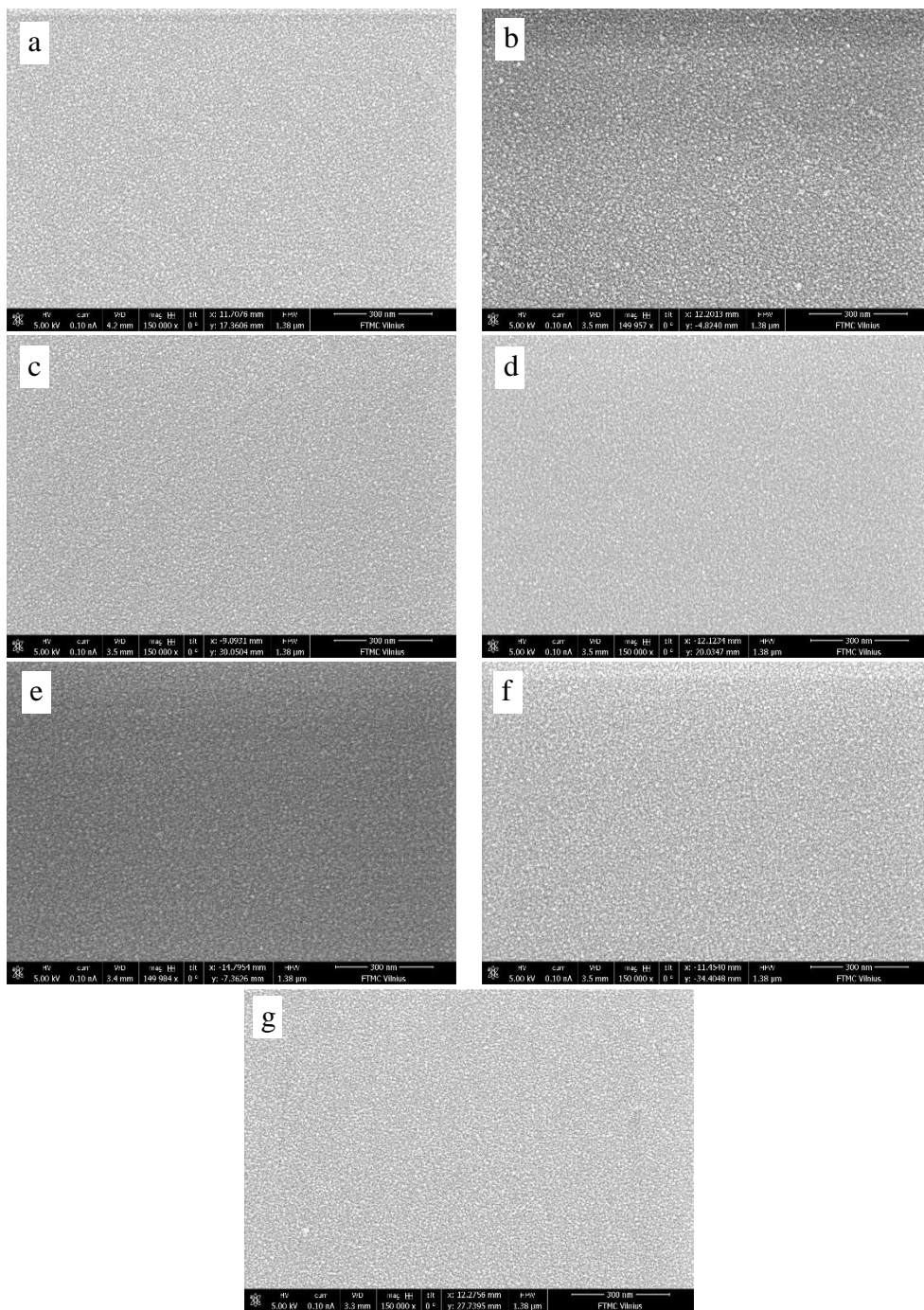


30 pav. Bandinių reaktoriuje nuotraukos.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių tyrimas

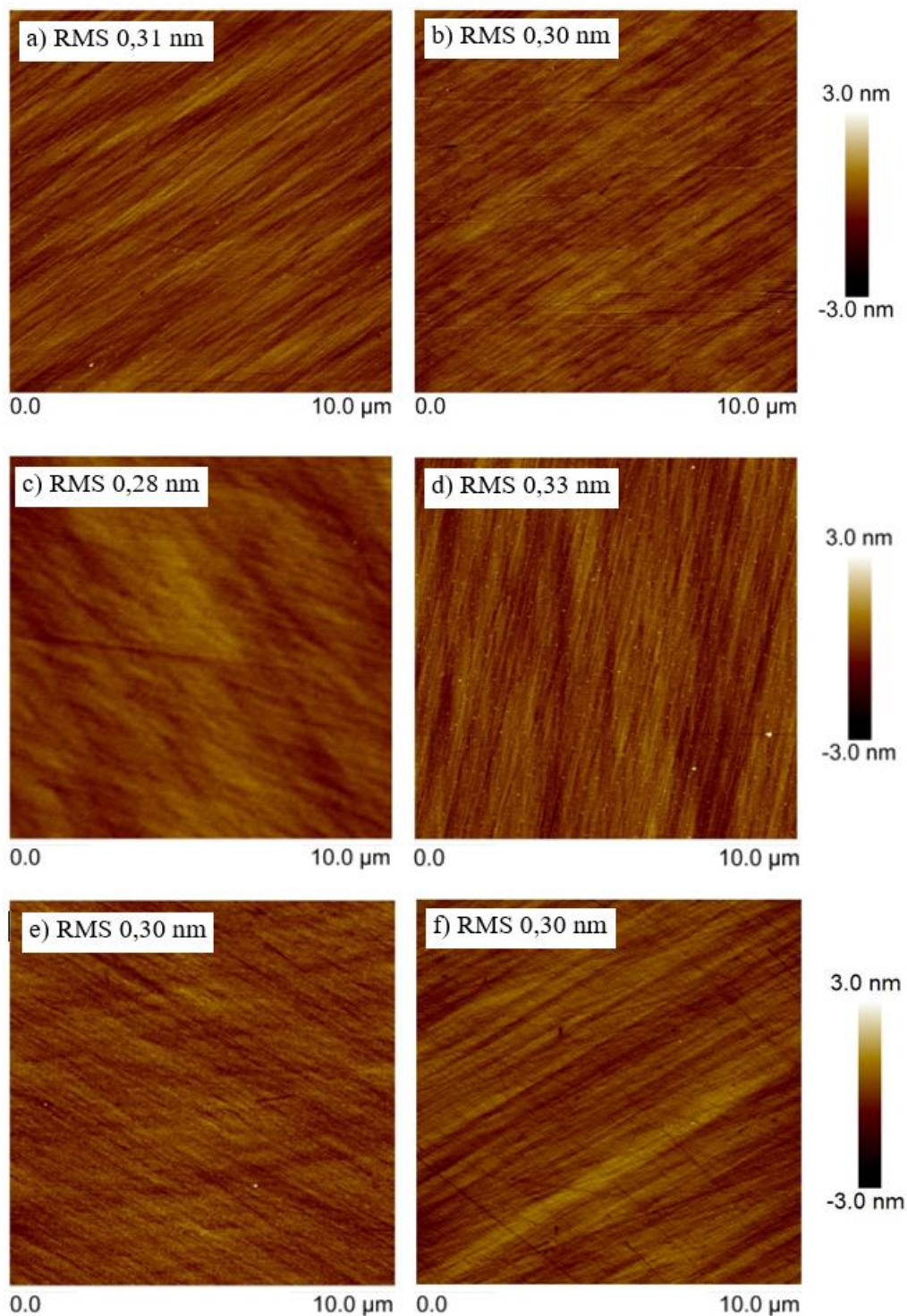
SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių SEM nuotraukos rodo (31 pav.), jog SiO<sub>2</sub> ploni sluoksniai pasižymi itin lygiu paviršiumi nepriklausomai nuo dengimo parametų, naudojamo oksidatoriaus ar pirmtako.



31 pav. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių, nusodintų skirtingais technologiniais parametrais SEM nuotraukos: a) oksiduojančios plazmos galia 300 W, b) 40 s oksiduojančios plazmos impulsas, c) oksiduojama ozonu, d) 30 s prasiurbimai, e) nusodinimas iš BDEAS su ozonu, f) nusodinimas iš BDEAS su deguonies plazma, g) FS pagrindas be dangos.

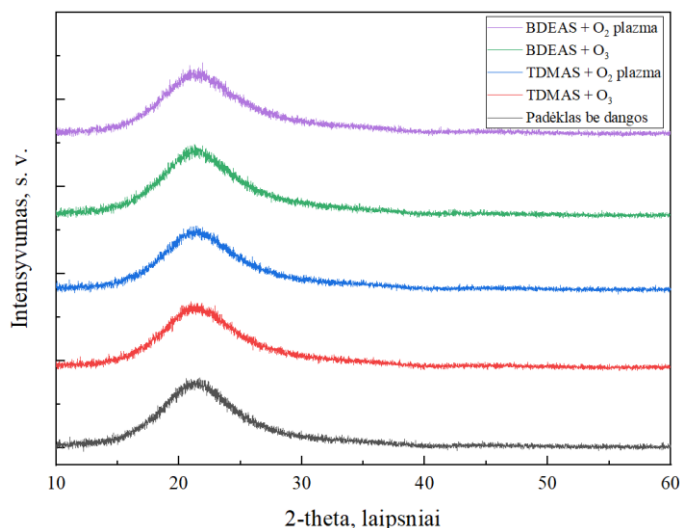


SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių paviršiaus tolygumas taip pat patvirtinamas ir paviršiaus šiurkštumo AFM matavimais (32 pav.). Iš AFM nuotraukų matoma, jog dangų paviršiaus šiurkštumas beveik nepriklauso nuo nusodinimo technologinių parametrų ir prilygsta padėklo be dangos šiurkštumui.



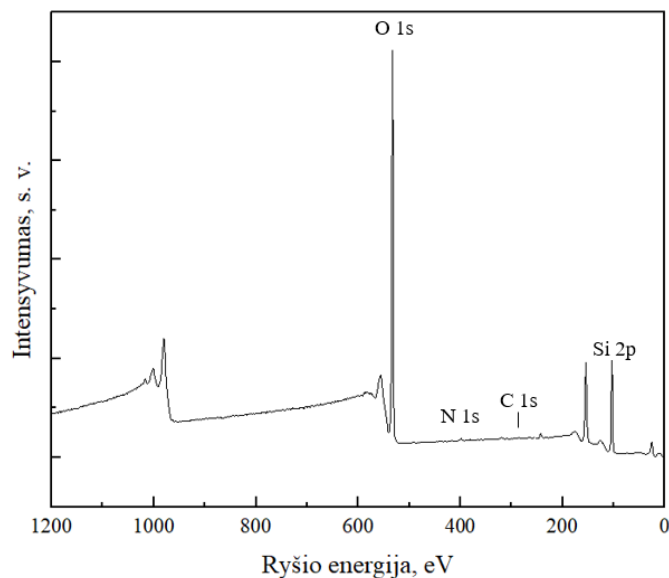
32 pav. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių, nusodintų skirtingais technologiniais parametrais AFM nuotraukos su paviršių šiurkštumų vertėmis: a) oksiduojančios plazmos galia 300 W, b) 40 s oksiduojančios plazmos impulsas, c) oksiduojama ozonu, d) 30 s prasiurbimai, e) nusodinimas iš BDEAS su ozonu, f) FS pagrindas be dangos .

Mažas plonų sluoksnių paviršiaus šiurkštumas dažnai reiškia, kad nusodintas sluoksnis yra amorfinės struktūros. Tai patvirtina ir XRD matavimai – SiO<sub>2</sub> ploni sluoksniai yra amorfinės struktūros, nepriklausomai nuo naudojamo pirmtako ar oksidavimui naudojamo deguonies šaltinio (33 pav.).



33 pav. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių XRD difraktogramos.

Atlikus SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių XPS matavimus, buvo pastebėta, jog sudėtyje be silicio ir deguonies yra ir labai maži kiekiai anglies bei azoto (34 pav.).



34 pav. SiO<sub>2</sub> plono sluoksnio XPS spektras.

Atlikus aukštos raiškos spektrų analizę, gauta SiO<sub>2</sub> elementinės sudėties bei sluoksnio stochiometrijos priklausomybė nuo nusodinimo parametrų (5 lentelė). Lentelėje taip pat pateikti sluoksnių storiai, nustatyti modeliuojant optinių matavimų spektrus.

5 lentelė. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių nusodinimo parametrai (T – reaktoriaus temperatūra, O<sub>2</sub> šaltiniai: P – deguonies plazma, O<sub>3</sub> – ozonas), nusodintų sluoksnių storis bei elementinė sudėtis. Galimos matavimų paklaidos: C ± 0,12 %, N ± 0,05 %, O ± 0,19 %, Si ± 0,18 %.

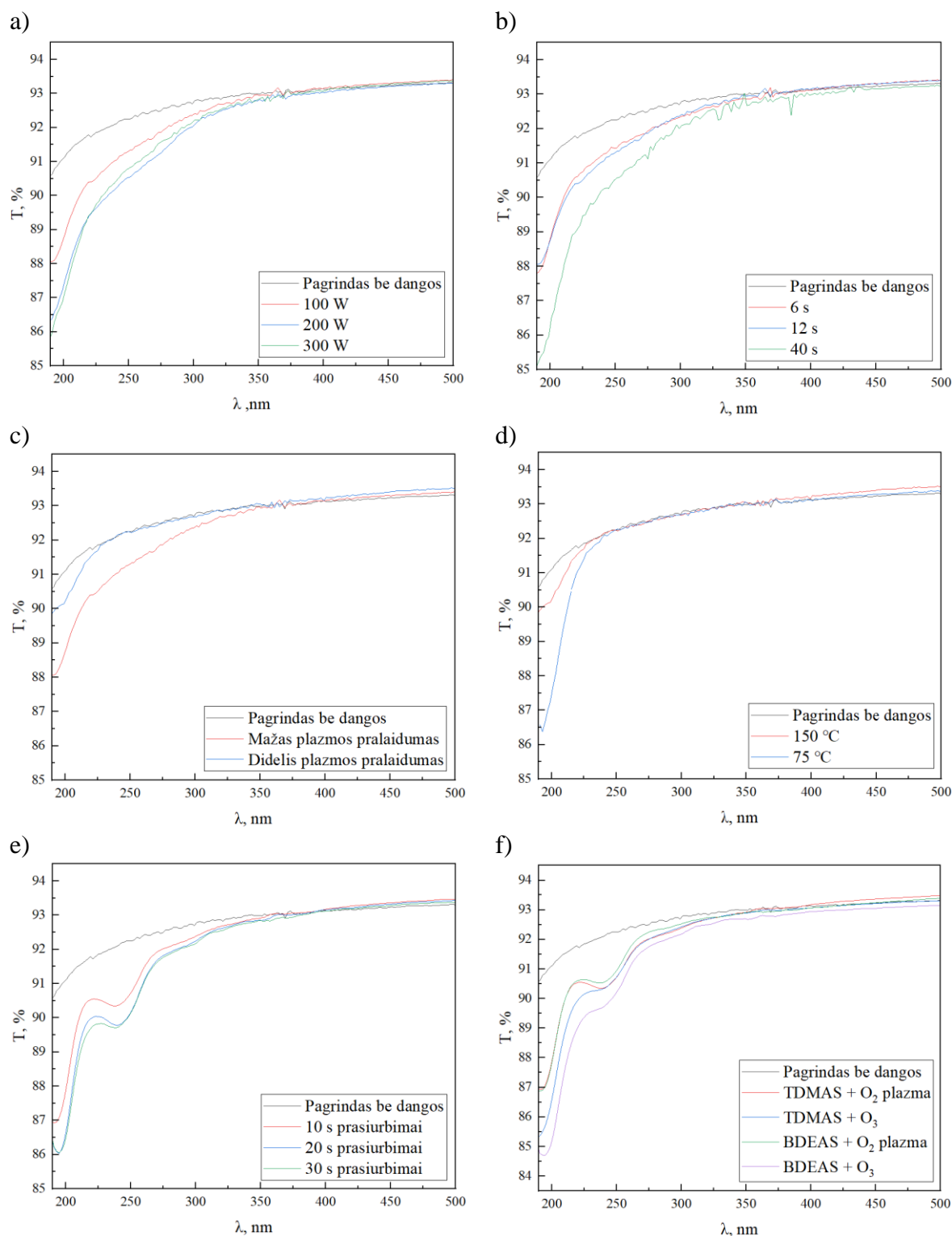
Nr.	T, °C	Pirmta- kas	O <sub>2</sub> šalti- nis	Prasiur- bimas I, s	Ozono / plazmos impulsas, s	Prasiur- bimas II, s	Plazmos galia, W	Storis, nm	Elementas				O/Si
									C, %	N, %	O, %	Si, %	
1	150	TDMAS	P	6	12	10	200	94,2	1,18	0,76	66,41	31,68	1,99
2	150	TDMAS	P	6	12	10	100	96,7	1,75	0,76	66,43	31,06	2,01
3	150	TDMAS	P	6	12	10	300	91,4	1,36	0,79	66,38	31,47	1,99
4	150	TDMAS	P	6	40	10	100	89,5	2,20	0,66	65,76	31,38	1,96
5	150	TDMAS	P	6	6	10	100	98,7	1,43	0,61	66,51	31,45	2,01
6	150	TDMAS	P	6	6	10	100	101,0	1,41	0,49	66,63	31,47	2,03
7	75	TDMAS	P	40	6	30	100	118,2	10,46	0,78	60,69	28,06	1,96
8	150	TDMAS	O <sub>3</sub>	10	0,04	10	-	77,4	1,25	0,60	67,00	31,38	2,05
9	150	TDMAS	P	10	6	10	100	93,2	1,54	0,46	66,61	31,38	2,03
10	150	TDMAS	P	20	6	20	100	94,3	1,46	0,69	67,05	30,80	2,06
11	150	TDMAS	P	30	6	30	100	91,4	1,36	0,71	67,16	30,77	2,07
12	150	BDEAS	O <sub>3</sub>	10	0,04	10	-	87,6	1,36	0,89	67,09	30,66	2,06
13	150	BDEAS	P	10	6	10	100	128,7	1,15	0,70	66,87	31,28	2,03

Nors didžioji dalis XPS matavimų rezultatų yra paklaidų ribose, stebimos kelios tendencijos susijusios ir su sluoksnių optiniu pralaidumu (35 pav.).

SiO<sub>2</sub> sluoksnis, nusodintas naudojant mažesnės, 100 W, galios plazmą (35 pav. (a), 5 lentelė: nr.2), pasižymi mažesniais optiniais nuostoliais. Sluoksnių, nusodintų naudojant 200 W ir 300 W galią (5 lentelė: nr. 1, 3) Tai gali būti siejama su sluoksnių stochiometrijos pokyčiais, ardančiai veikiant besiformuojančią dangą skirtingos energijos deguonies jonais ar deguonies radikalais. 100 W plazmos galios atveju deguonies ir silicio santykis yra 2,01 ir 1,99 didesnės galios plazmos atveju. Šis deguonies trūkumas galimai ir yra viena iš didesnių optinių nuostolių priežasčių.

Sluoksnių, kurie buvo nusodinti naudojant skirtingas oksiduojančios plazmos impulso trukmes (35 pav. (b), 5 lentelė: nr. 2, 4, 5), optinis pralaidumas taip pat galimai susijęs su plazmos sukeliama stochiometrijos skirtumais juose. Tikėtina, jog esant oksiduojančios plazmos impulsų trukmei 6 s ir 12 s, plazmos impulso metu dominuoja oksidacijos procesas lyginant su plazmos ardymo poveikiu, todėl sluoksnio deguonies ir silicio santykis yra 2,01. Kai oksiduojančios plazmos impulso trukmė yra 40 s, impulso eigoje oksidacijos procesas pasibaigia ir pradeda vyrėti plazmos ardymo poveikis, kurio metu didelių energijų plazmos jonai išmuša deguonies atomus iš sluoksnio. Šį efektą iliustruoja mažesnis deguonies ir silicio santykis – 1,96, o tai lemia ir didesnius optinius nuostolius.

Rezultatus, kai sluoksniai buvo nusodinti naudojant skirtingą oksiduojančios plazmos pralaidumą (35 pav. (c), 5 lentelė: nr. 5, 6), teisingai interpretuoti yra sudėtinga, kadangi rezultato, kuris gautas su dideliu plazmos pralaidumu, atkartoti nepavyko. Tačiau, remiantis XPS matavimais, optinis pralaidumas ir turėtų būti didesnis, lyginant su sluoksniu, nusodintu naudojant mažą plazmos pralaidumą. Kai naudojamas didesnis plazmos pralaidumas, iš plazmos šaltinio lengviau pašalinamas užsilikęs azotas, oksidavimo procesas vyksta efektyviau, todėl sluoksnyje azoto lieka mažiau, o gaunamas deguonies ir silicio santykis yra didesnis.



35 pav. SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių optinio pralaidumo priklausomybė nuo: a) oksidavimui naudojamos plazmos galios, b) oksidavimui naudojamos plazmos impulso trukmės, c) oksidavimui naudojamos plazmos pralaidumo, d) nusodinimo temperatūros, e) prasiurbimo trukmių po pirmtako ir plazmos impulso, f) pirmtako ir oksidatoriaus.

Sluoksnis, nusodintas esant 75 °C temperatūrai, pasižymi daug didesniais optiniais nuostoliais (35 pav. (d), 5 lentelė: nr. 6, 7), kurie gali būti sukelti didelio anglies kiekio bei mažo deguonies ir silicio santykio sluoksnyje. Tai gali būti paaiškinama didesne reakcijos produktų adsorbcijos tikimybe lyginant su nusodinimais esant didesnei nusodinimo temperatūrai. Tokia reakcijos produktų



adsorbicija taip pat gali turėti įtakos deguonies ir silicio santykiui sluoksnyje, kadangi yra užstojami reakcijų centrai. Taip pat, tikėtina, kad sluoksnis pasižymi mažesniu tankiu, kadangi gaunamas jo storis yra gerokai didesnis, nei sluoksnių, nusodintų prie 150 °C.

Nusodintuose sluoksniuose, kurių rezultatai pateikti paveikslėliuose 35 (e) ir (f), 190 – 300 nm spektro srityje stebimas pralaidumo sumažėjimas 250 nm zonoje, kurį būtų galima interpretuoti kaip interferenciją, galimai atsiradusią dėl sluoksnių optinių konstantų – lūžio rodiklių ir sugerties koeficientų nehomogeniškumo sluoksnio storio srityje. Kitas galimas šio pralaidumo paaiškinimas yra selektyvi elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija sukelta deguonies trūkumo ir netiltelinės deguonies skylės (NbOH – angl. k. *non-bridging oxygen hole*) [80]. Tikslios šio efekto priežastys šiuo metu nėra žinomos, todėl reikalingi platesni tyrimai bei technologiniai sprendimai, siekiant to išvengti. Nepaisant to, galima išvelgti sluoksnių optinių charakteristikų ir elementinės sudėties priklausomybes nuo technologinių dengimo parametrų.

Nusodinimo procesuose, kuriuose prasiurbimų trukmės tarp pirmtako ir plazmos impulso yra 20 s ir 30 s, kinta tik anglies ir azoto kiekis sluoksniuose, o optiniai pralaidumai paklaidų ribose vienodi (35 pav. (e), 5 lentelė: nr. 9 – 11). Naudojant 10 s prasiurbimų trukmę, sluoksnis pasižymi mažesniu deguonies pertekliumi bei šiek tiek geresniu optiniu pralaidumu. Kuo ilgesnis nusiurbimas, tuo sluoksnyje mažiau anglies, bet daugiau azoto. Ilga prasiurbimo trukmė užtikrina reakcijos produktų, tokių kaip CO<sub>2</sub> ar HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nusiurbimą, todėl anglies kiekis mažėja. Azoto kiekio sluoksnyje padidėjimas ilginant prasiurbimo trukmę gali būti paaiškinamas azoto dujų, naudojamų plazmos šaltinio komponentų apsaugojimui nuo pirmtakų patekimo į jį, pastoviu srautu leidžiamų per plazmos šaltinį, jonizacija ir reakcija su paviršiumi plazmos impulso metu.

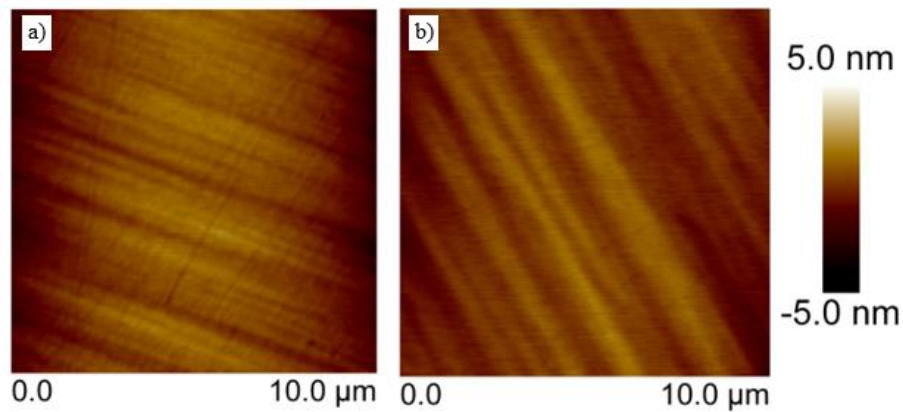
Oksidavimui naudojant ozoną, sluoksniai pasižymi deguonies pertekliumi, bei mažesniais nusėdusio sluoksnio storiais (5 lentelė: nr. 8, 9, 12, 13). Tai galimai yra susiję su kitokiu reakcijos mechanizmu nei oksidavimui naudojant deguonies plazmą, tačiau šios hipotezės patvirtinimui reikalingi papildomi tyrimai. Sluoksniai nusodinti naudojant TDMAS ir BDEAS pirmtakus ir deguonies plazmą pasižymi panašiu optiniu pralaidumu (35 pav. (f)), tačiau iš BDEAS nusodintas SiO<sub>2</sub> sudėtyje turėjo mažiau anglies, bei nusėdo gerokai storesnis sluoksnis. Šios tendencijos atitinka literatūroje aprašytus rezultatus [30, 32] ir yra paaiškinamos nusodinimams labiau tinkama BDEAS pirmtako molekulės struktūra.

Siekiant įvertinti SiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių kokybę ir tinkamumą optinių komponentų, skirtų lazeriniams taikymams, buvo atlikti jų atsparumo lazerio spinduliuotei (LIDT) priklausomybės nuo dengimo parametrų tyrimai. Tačiau, dėl didelės sluoksnio ir pagrindo, ant kurio nusodintas sluoksnis, sąlyčio ribos įtakos ir nedidelio testuotų sluoksnių storio, kokių nors korelacijų su technologiniais dengimo parametrais nebuvo užfiksuota.

## 3.2. Aukšto lūžio rodiklio medžiagų tyrimas

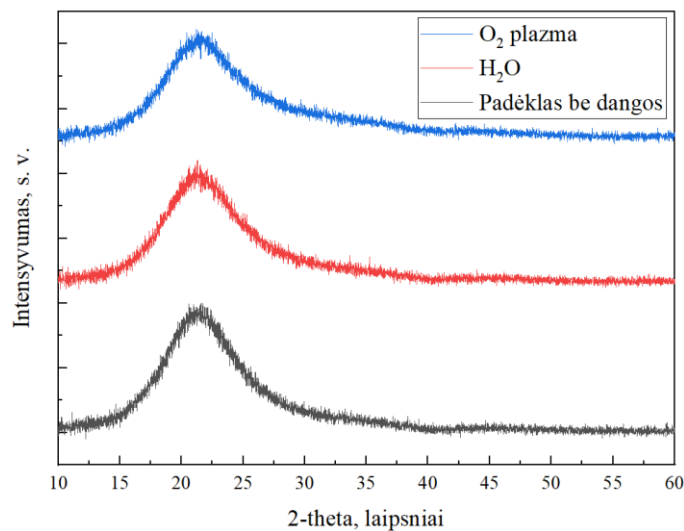
### 3.2.1. Aliuminio oksidas

AFM matavimai rodo, jog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plonų sluoksnių paviršius yra itin mažo šiurkštumo: RMS 0,41 nm ir RMS 0,35 nm, nusodinant sluoksnius oksidavimui naudojant vandenį ir deguonies plazmą atitinkamai (36 pav.).



36 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plonų sluoksnių, nusodintų oksidavimui naudojant a) vandenį, b) deguonies plazmą, AFM nuotraukos.

Dėl tokio mažo paviršiaus šiurkštumo vėl galima daryti prielaidą, jog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sluoksniai yra taip pat amorfinės struktūros. Ši prielaida patvirtinama XRD matavimais (37 pav.). Kaip matoma, nepriklausomai nuo naudojamo oksidatoriaus,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ploni sluoksniai yra amorfinės struktūros.

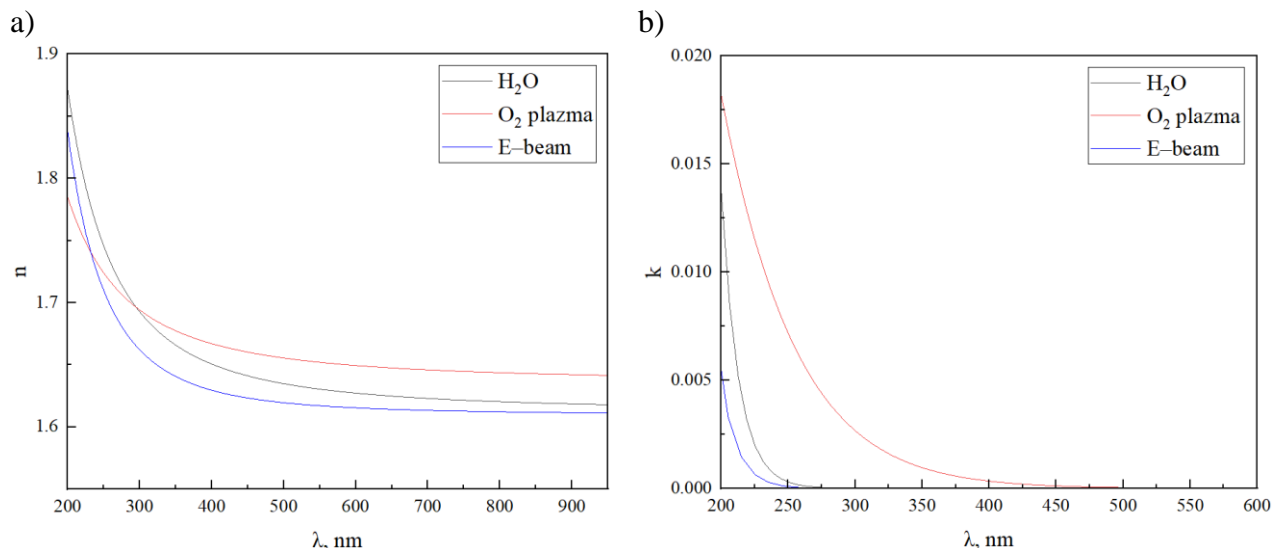


37 pav.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plonų sluoksnių, nusodintų naudojant skirtingus oksidatorius, XRD difraktogramos.

Iš optinio pralaidumo ir atspindžio spektrų matavimų rezultatų buvo apskaičiuotos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plonų sluoksnių lūžio rodiklių ir sugerties koeficiento dispersijos (38 pav.) bei nustatyti sluoksnių storiai. Nustačius plonų sluoksnių storius, apskaičiuotas sluoksnio augimo greitis padalinant gautą storį iš ciklų skaičiaus. Palyginimui grafike atidedamos garinimo elektronų pluoštu (E–beam angl. k. *electron beam evaporation*) technologija suformuotų  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plonų sluoksnių lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento dispersijos.

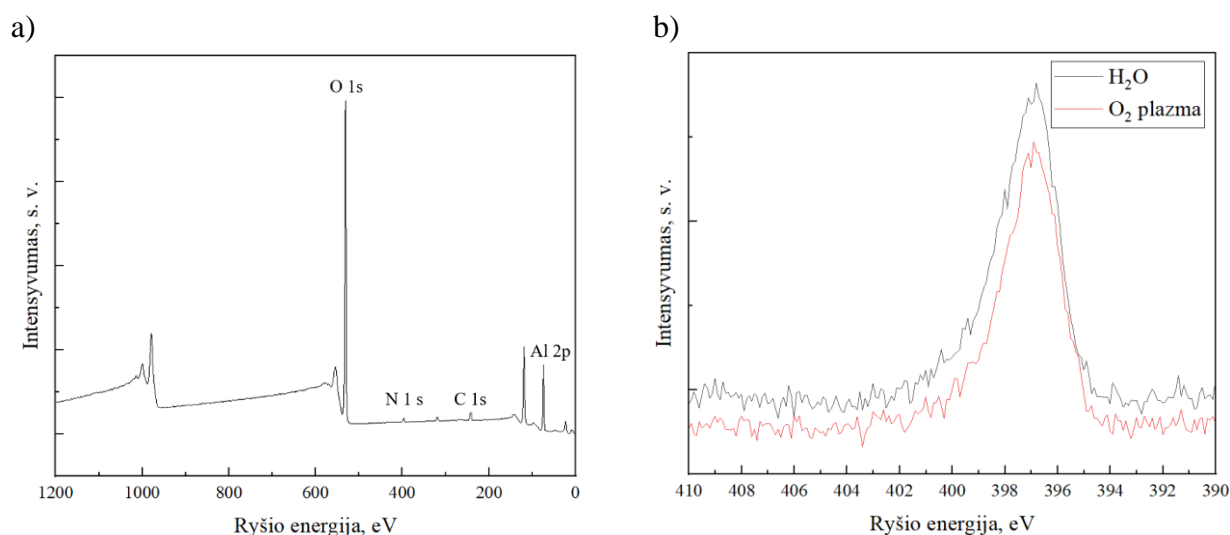
Apskaičiuoti plonų sluoksnių augimo greičiai yra 0,99 Å/c oksidavimui naudojant vandenį ir 1,36 Å/c naudojant deguonies plazmą. Didesnis sluoksnio augimo greitis stebimas, kai oksidavimui naudojama deguonies plazma. Tai paaiškinama efektyvesniu oksidacijos procesu, bei paviršių aktyvinančiu plazmos poveikiu. Taip pat, su deguonies plazma nusodinto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plono sluoksnio lūžio rodiklis 400 – 900 nm spektro srityje yra didesnis, galimai dėl plazmos dėka formuojamo tankesnio sluoksnio. Sluoksnio, nusodinto oksidavimui naudojant vandenį, spektrinės charakteristikos, lūžio rodiklis bei sugerties koeficientas yra artimas E–beam technologija nusodintiems  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sluoksniams.

Tačiau lūžio rodiklis, procese naudojant plazmą, 200 – 400 nm, o galbūt ir visoje spektro srityje gali būti įvertintas klaidingai dėl didelių optinių nuostolių, kurie prieštarauja literatūroje pateiktiems rezultatams [81]. Todėl buvo nuspręsta atlikti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plonų sluoksnių XPS matavimus.



38 pav. Naudojant skirtingus oksidatorius ALD technologija nusodintų ir E-beam technologija užgarintų Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plonų sluoksnių a) lūžio rodiklių ir b) sugerties koeficientų dispersijos.

XPS matavimai parodė, jog sluoksniuose be aliuminio ir deguonies yra ir azoto bei anglies (39 pav. (a)). Azoto 1s smailė (39 pav.(b)), esanti ties ~396,8 eV ryšio energija yra priskiriama aliuminio oksinitridams [82]. Detali elementinė sudėtis pateikta 6-oje lentelėje.



39 pav. a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plono sluoksnių XPS spektras, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aukštos raiškos XPS spektras azoto aptikimo ryšio energijų diapazone.

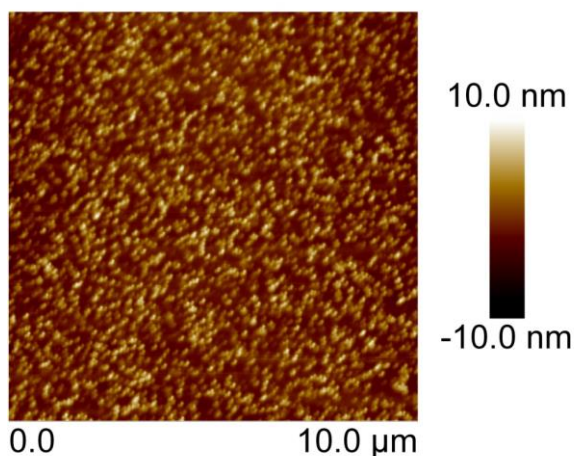
6 lentelė. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plonų sluoksnių elementinė sudėtis. Galimos matavimų paklaidos: C ± 0,12 %, N ± 0,05 %, O ± 0,19 %, Al ± 0,17 %.

Oksidatorius	Elementas				O/Al
	C, %	N, %	O, %	Al, %	
H <sub>2</sub> O	1,55	1,36	58,91	38,17	1,39
O <sub>2</sub> plazma	1,17	1,22	59,56	38,15	1,43

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ploname sluoksnyje, nusodintame naudojant deguonies plazmą, stebimas azotas gali būti paaiškinamas azoto dujų, naudojamų plazmos šaltinio komponentų apsaugojimui nuo pirmtakų patekimo į jį, pastoviu srautu leidžiamų per plazmos šaltinį, jonizacija ir reakcija su paviršiumi plazmos impulso metu. Šią hipotezę patvirtina ir aliuminio nitridui būdinga sugerties koeficiento dispersija [83]. Tačiau, azoto atsiradimui Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plonuose sluoksniuose, nusodintuose oksidavimui naudojant vandenį, paaiškinti reikalingi papildomi tyrimai, nes vienintelis azoto šaltinis tokio nusodinimo metu galėtų būti pirmtakų transportui į reaktorių naudojamos azoto nešančiosios dujos, kurioms reakcija su –OH ar –CH<sub>3</sub> radikalais, vyraujančiais sluoksnio paviršiuje nusodinimo metu, nėra būdinga.

### 3.2.2. Hafnio (IV) oksidas

AFM matavimai rodo, jog HfO<sub>2</sub>, nusodintų oksidavimui naudojant vandenį, plono sluoksnio paviršius pasižymi dideliu šiurkštumu: RMS 2,89 nm (40 pav.). Išmatuoti paviršiaus šiurkštumo, sluoksnio, kuris nusodintas naudojant deguonies plazmą nepavyko, kadangi sluoksnis pasižymėjo prasta paviršiaus kokybe.

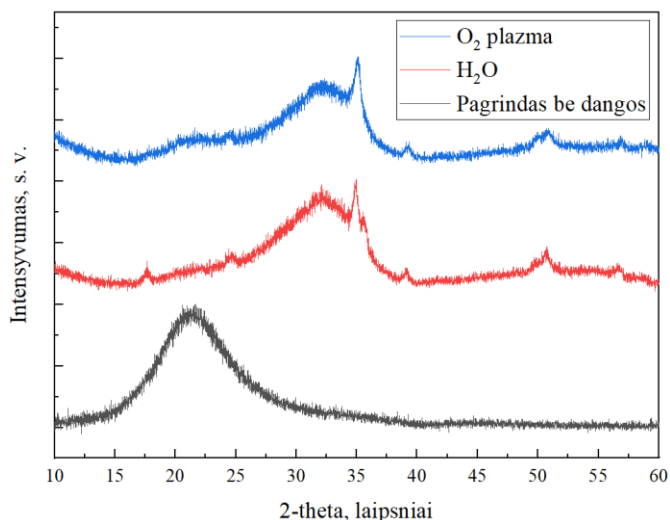


40 pav. HfO<sub>2</sub> plono sluoksnio, kai nusodinimui naudojamas vanduo, AFM nuotrauka.

Nepaisant to, galima daryti prielaidą, jog su plazma nusodintas sluoksnis taip pat pasižymi dideliu paviršiaus šiurkštumu, kadangi XRD matavimuose, matomas difrakcinių smailių atsiradimas (41 pav.), kuris paaiškinamas nusodinto plono sluoksnio polikristalizacija. Difraktogramose stebimos smailės yra būdingos HfO<sub>2</sub>, tačiau įvertinti tikslią kristalinę struktūrą yra sunku dėl mažų smailių intensyvumų bei galimo tekstūruotos struktūros formavimosi.

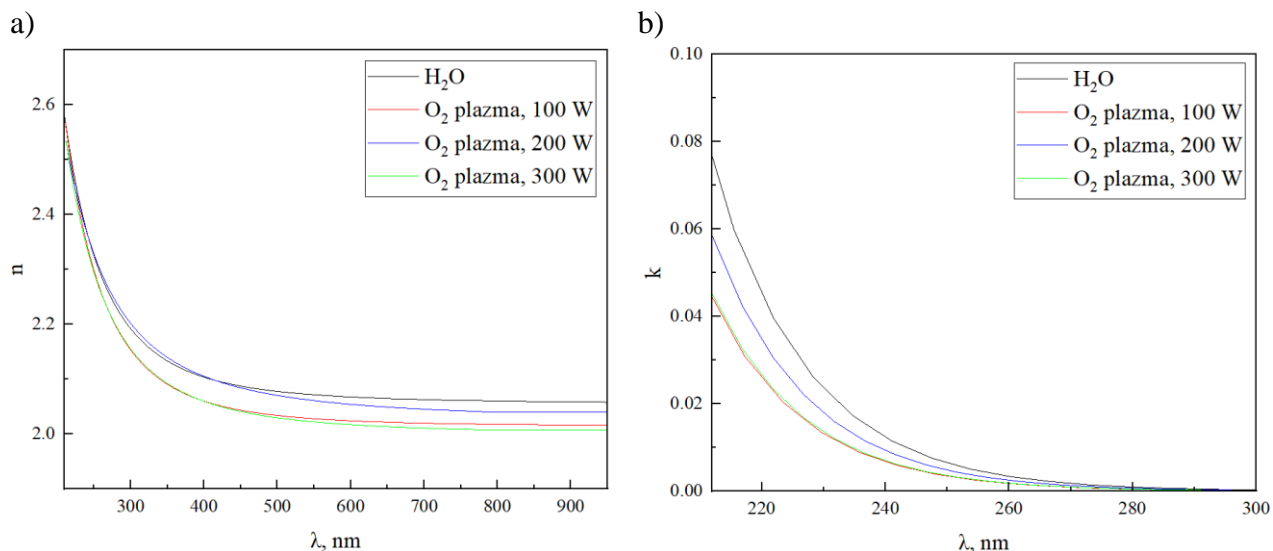
Praktiniuose HfO<sub>2</sub> plonų sluoksnių taikymuose siekiama išvengti dangų kristalizacijos, kuri gali sukelti šviesos sklaidą bei optinių komponentų paviršiaus įtempimų padidėjimą. Gerai žinomas būdas, kaip išvengti plonų sluoksnių kristalizacijos, yra nanolaminatinės struktūros dengimas [50].

Nanolaminatas, tai tokia struktūra, kur kas tam tikrą medžiagos, kuri linkusi kristalizuotis, nusodinimo ciklų skaičių yra įterpiami keletas ciklų kitos, amorfinės, medžiagos, pavyzdžiui  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ar  $\text{SiO}_2$ . Nanolaminatų struktūrai optimizuoti reikalingi labai platūs tyrimai, todėl šiame darbe jie nebuvo vykdyti.



41 pav.  $\text{HfO}_2$  plonų sluoksnių, nusodintų naudojant skirtingus oksidatorius, XRD difraktogramos.

Naudojant optinio pralaidumo ir atspindžio spektrų matavimus nustatytos  $\text{HfO}_2$  plonų sluoksnių lūžio rodiklių ir sugerties koeficientų dispersijos (42 pav.), sluoksnių storiai ir atitinkamai apskaičiuotas sluoksnių augimo greitis. Grafikuose taip pat palyginimui atidedamos  $\text{HfO}_2$  plonų sluoksnių, kurie buvo nusodinti naudojant didesnes plazmos galias ankstesnių tyrimų metu, lūžio rodiklių ir sugerties koeficientų dispersijos.



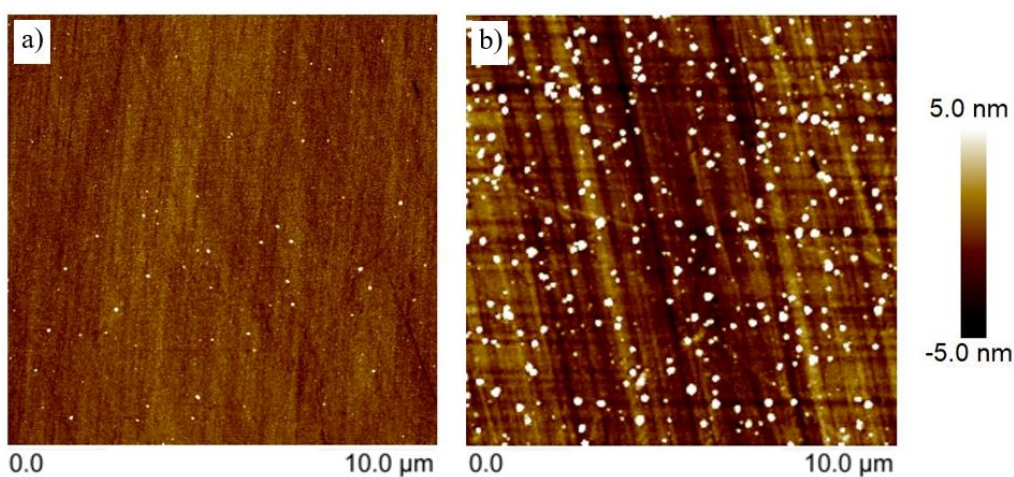
42 pav.  $\text{HfO}_2$  plonų sluoksnių, nusodintų naudojant skirtingus oksidatorius ir skirtingas plazmos galias, a) lūžio rodiklių ir b) sugerties koeficientų dispersijos.

Apskaičiuoti plonų sluoksnių augimo greičiai yra  $1,10 \text{ \AA/c}$  ir  $1,50 \text{ \AA/c}$ , oksidavimui naudojant vandenį ir deguonies plazmą atitinkamai. Ženkliai didesnis sluoksnio augimo greitis, oksidavimui naudojant deguonies plazmą, paaiškinamas efektyvesniu oksidacijos procesu, bei paviršių

aktyvinančiu plazmos poveikiu. Dėl efektyvesnio oksidacijos proceso stebima ir mažesnė sugerties koeficiento vertė. Svarbu paminėti, jog sluoksnių nusodinimams, naudojant 200 W ir 300 W plazmos galias, buvo naudojama mažo plazmos srauto konfigūracija, o nusodinant su 100 W galia – didelio plazmos srauto konfigūracija. Todėl, sprendžiant iš sugerties koeficientų dispersijų, nusodinimo metu oksidacija vyksta efektyviau kai naudojami agresyvūs plazmos režimai – 100 W galia, bet didelis plazmos pralaidumas arba 300 W galia, bet mažas plazmos pralaidumas. Tačiau, naudojant agresyvius plazmos režimus galimas nusodinamo sluoksnio ardymas ar sluoksnio defektų sukėlimas, kas pastebima lūžio rodiklio dispersijose. Kai sluoksnis yra oksiduojamas ne tokiomis agresyviomis sąlygomis, šiuo atveju vandeniui arba 200 W plazma su mažu jos pralaidumu, gaunami aukštesnio lūžio rodiklio sluoksniai. Todėl nusodinant HfO<sub>2</sub> sluoksnius svarbu atsižvelgti į tai, kur sluoksniai bus taikomi ir parinkti tinkamus nusodinimo režimus.

### 3.2.3. Titano (IV) oksidas

AFM matavimai rodo, jog TiO<sub>2</sub> ploni sluoksniai pasižymi sąlyginai mažu paviršiaus šiurkštumu: RMS 0,58 nm ir RMS 0,60 nm, oksidavimui naudojant vandenį ir deguonies plazmą atitinkamai (43 pav.). Svarbu paminėti, jog nuotraukose matomi balti taškai yra sluoksnių paviršių nešvarumai, kurie įvertinant paviršių šiurkštumą yra atmetami.

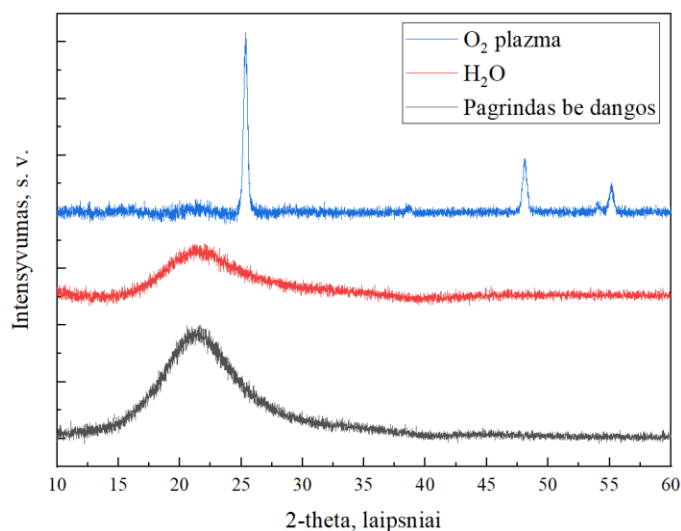


43 pav. TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių, kai oksidavimui naudojami a) vanduo ir b) deguonies plazma, AFM nuotraukos.

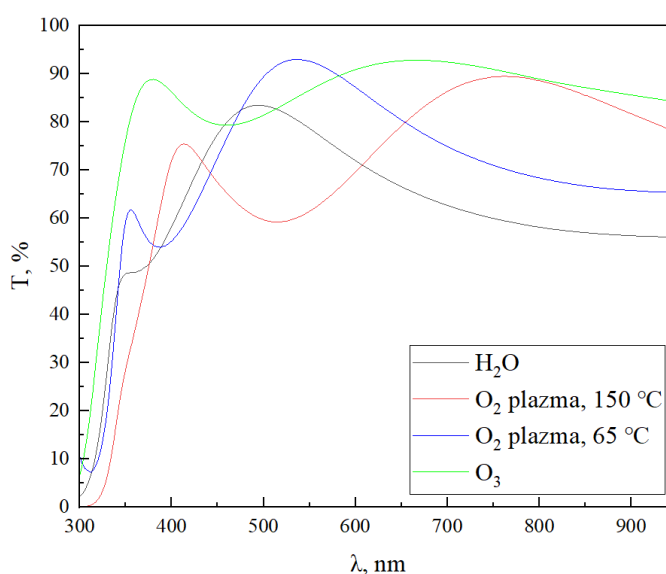
Nors TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių paviršiaus šiurkštumai yra nedideli, XRD matavimai rodo, jog oksidavimui naudojant vandenį, TiO<sub>2</sub> plonas sluoksnis pasižymi amorfine struktūra, o kai oksidavimui naudojama deguonies plazma – kristaline TiO<sub>2</sub> rutilo struktūra (44 pav.).

Pamatavus TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių optinio pralaidumo ir atspindžio spektrus, pastebėta, kad sluoksniai pasižymi dideliais, TiO<sub>2</sub> ploniems sluoksniams nebūdingais, optiniais nuostoliais 400 – 950 nm spektro srityje (45 pav.). Palyginimui grafike taip pat atidedami seniau nusodinti TiO<sub>2</sub> sluoksniai, nepasižymintys optiniais nuostoliais.





44 pav. TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių, nusodintų naudojant skirtingus oksidatorius, XRD difraktogramos.

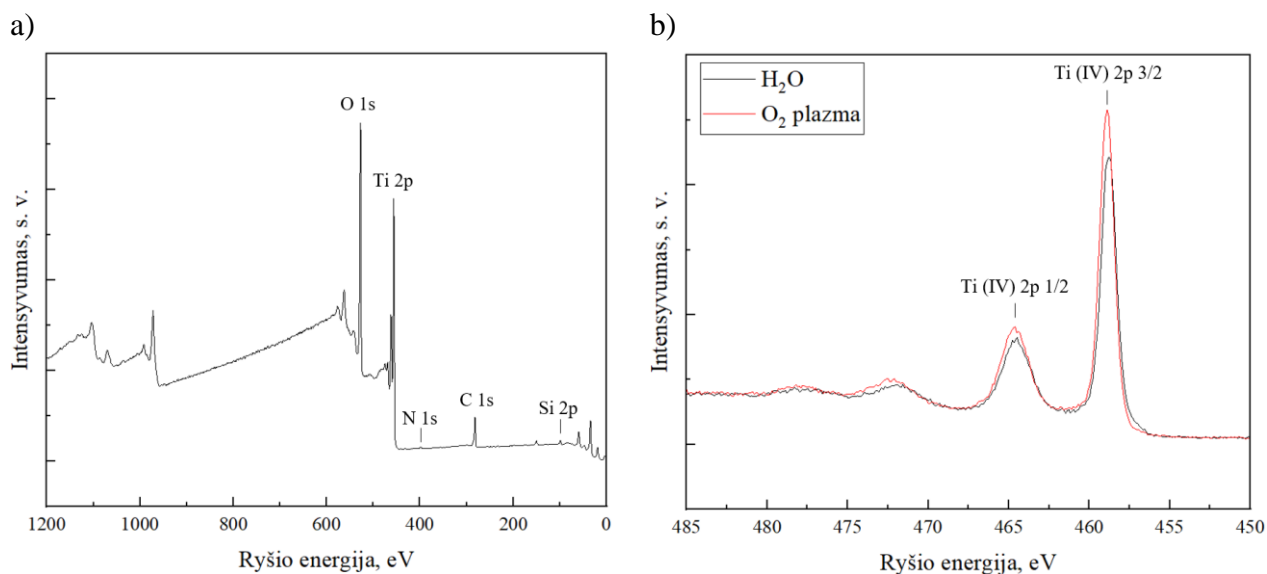


45 pav. TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių, nusodintų naudojant skirtingus oksidatorius, optinio pralaidumo spektrai.

Naudojant optinio pralaidumo ir atspindžio matavimų spektrus šiuo atveju buvo galima apskaičiuoti tik nusodintų sluoksnių storius. Iš apskaičiuotų storių gauti sluoksnių augimo greičiai: 0,46 Å/c ir 0,75 Å/c kai oksidavimui naudojami vanduo ir deguonies plazma atitinkamai. Didesnis sluoksnio augimo greitis, kai oksidavimui naudojama deguonies plazma, paaiškinamas efektyvesniu oksidacijos procesu, bei paviršių aktyvinimu poveikio plazma metu. TiO<sub>2</sub> plono sluoksnio, nusodinto su deguonies plazma prie 150 °C temperatūros, optinius nuostolius dalinai galima paaiškinti šviesos sklaida dėl susiformavusios kristalinės struktūros. Tačiau TiO<sub>2</sub> plono sluoksnio, nusodinto oksidavimui naudojant vandenį, nuostolius sudėtinga paaiškinti be papildomų matavimų. Papildomai abejonių iškyla lyginant šiuos sluoksnius, su seniau nusodintais. Pavyzdžiui sluoksnis, nusodintas su deguonies plazma žemoje 65 °C temperatūroje pasižymi ženkliai geresniu pralaidumu. Žymiai geresniu pralaidumu, nors lūžio rodiklis yra žemesnis, pasižymi ir sluoksnis, nusodintas oksidavimui naudojant ozoną. Todėl buvo nuspręsta atlikti TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių XPS matavimus.

XPS matavimai parodė, kad sluoksniuose be titano ir deguonies yra ir labai maži kiekiai azoto bei anglies (46 pav. (a)). Taip pat, pastebėta, jog sluoksnyje, nusodintame oksidavimui naudojant

vandenį, yra iki 0,5 % silicio, o sluoksnyje, nusodintame oksidavimui naudojant deguonies plazmą, iki 1 % silicio. Silicio atsiradimą sluoksnyje galima paaiškinti kryžmine tarša, tačiau tikėtina, jog plonuose sluoksniuose esantis silicis ir yra optinių nuostolių priežastis. Atlikus TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių aukštos raiškos XPS matavimų (46 pav. (b)) analizę, pastebėta, jog sluoksniuose be titano 4+ yra ir iki 1,3 %, oksidavimui naudojant vandenį, ir iki 0,9 %, oksidavimui naudojant deguonies plazmą, titano 3+. Siekiant ištirti tikslią TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių sudėtį reikalingas sluoksnių ėsdinimas Ar<sup>+</sup> jonais, tačiau, buvo pastebėta, jog ėsdinimas gadina pačio sluoksnio sudėtį – mažėja titano 4+ kiekis ir didėja titano 3+ kiekis, todėl tiksli elementinė sudėtis nebuvo nustatyta. Apytikslė TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių sudėtis pateikta 7-oje lentelėje.



46 pav. a) TiO<sub>2</sub> plono sluoksnio XPS spektras, b) aukštos raiškos TiO<sub>2</sub> plono sluoksnio XPS spektras titano aptikimo ryšio energijų diapazone.

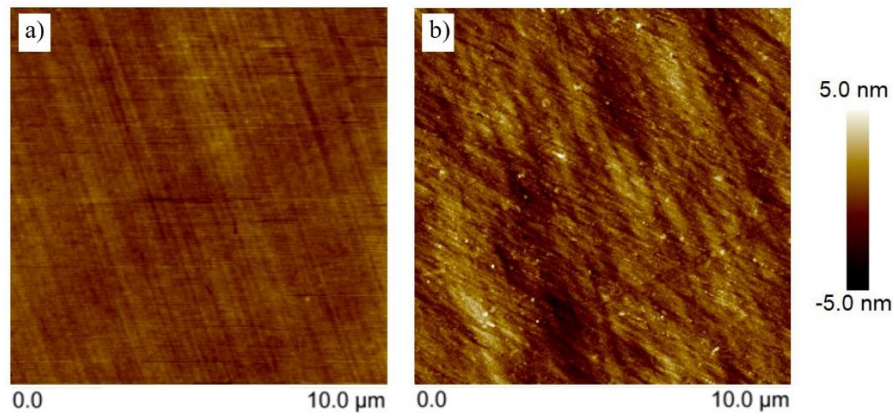
7 lentelė. TiO<sub>2</sub> plonų sluoksnių sudėtis. Galimos matavimų paklaidos: O ± 0,66 %, Ti ± 0,66 %.

Oksidatorius	Elementas		O/Ti
	O, %	Ti, %	
H <sub>2</sub> O	58,91	38,17	1,95
O <sub>2</sub> plazma	59,56	38,15	1,95

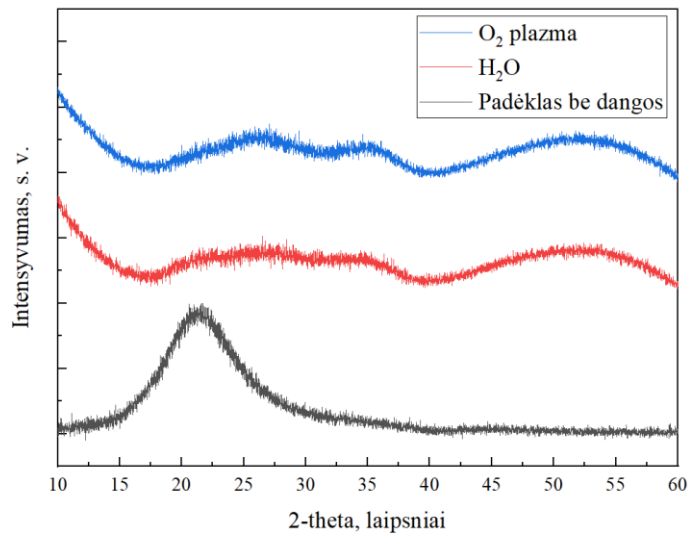
### 3.2.4. Tantalio (V) oksidas

AFM matavimai rodo, jog Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ploni sluoksniai pasižymi sąlyginai mažu paviršiaus šiurkštumu: RMS 0,44 nm ir RMS 0,95 nm, oksidavimui naudojant vandenį ir deguonies plazmą atitinkamai (47 pav.). Dėl nedidelio paviršiaus šiurkštumo galima daryti prielaidą, jog sluoksniai yra amorfinės struktūros. Ši prielaida patvirtinama XRD matavimais (48 pav.) – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ploni sluoksniai yra amorfinės struktūros nepriklausomai nuo naudojamo oksidatoriaus.





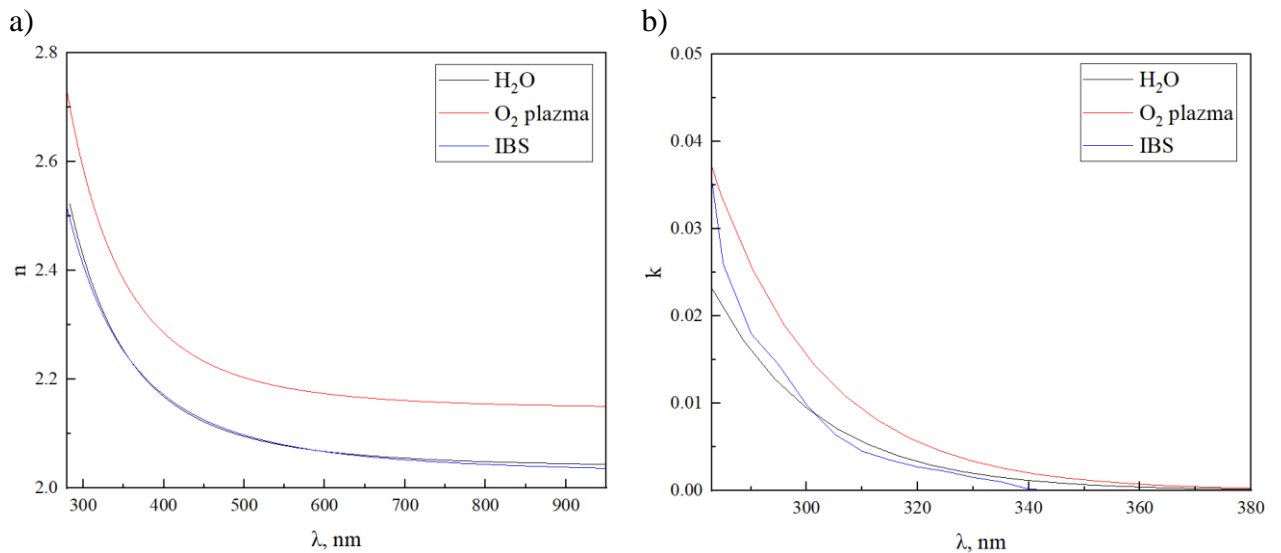
47 pav. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plonų sluoksnių, kai oksidavimui naudojami a) vanduo ir b) deguonies plazma AFM nuotraukos.



48 pav. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plonų sluoksnių, nusodintų naudojant skirtingus oksidatorius, XRD difraktogramos.

Naudojant optinio pralaidumo ir atspindžio matavimų spektrus nustatytos nusodintų sluoksnių lūžio rodiklių bei sugerties koeficientų dispersijos (49 pav.), sluoksnių storiai ir atitinkamai apskaičiuoti sluoksnių augimo greičiai. Palyginimui grafike atidedamos IBS technologija suformuotų Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plonų sluoksnių lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento dispersijos.

Apskaičiuoti plonų sluoksnių augimo greičiai yra 0,70 Å/c ir 0,88 Å/c, kai oksidavimui naudojami vanduo ir deguonies plazma atitinkamai. Nors sluoksnių augimo greičiai yra panašūs, su plazma nusodintas Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sluoksnis pasižymi didesniu lūžio rodikliu, ne tik sluoksnio nusodinto oksidavimui naudojant vandenį, bet ir plonų sluoksnių, suformuotų naudojant plačiai žinomą IBS technologiją, atžvilgiu. Tai gali būti paaiškinama tuo, jog su plazma nusodinant sluoksnis, plazmos poveikio dėka yra formuojamas tankesnis sluoksnis. Tačiau su deguonies plazma nusodintas sluoksnis pasižymi didesniu sugerties koeficientu. Tai galima paaiškinti plazmos sukuriama defektais sluoksnyje.

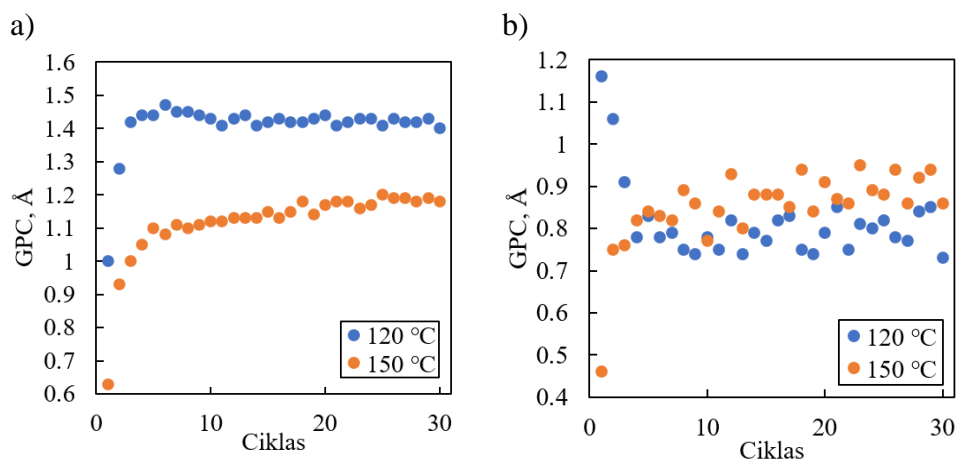


49 pav. Naudojant skirtingus oksidatorius ALD technologija nusodintų ir IBS technologija suformuotų  $Ta_2O_5$  plonų sluoksnių a) lūžio rodiklių ir b) sugerties koeficientų dispersijos.

### 3.3. Sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimo rezultatai

#### 3.3.1. Hafnio ir aliuminio oksidų nusodinimas

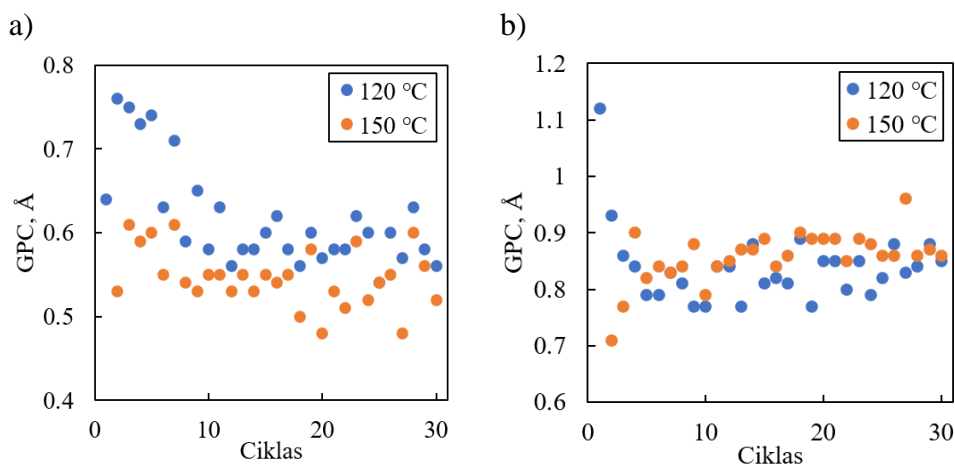
$HfO_2$  GPC kitimas nusodinimo ant  $Al_2O_3$  metu pateiktas 50–ame paveikslėlyje (a). Esant abiem nusodinimo temperatūroms sluoksnio GPC po pirmo ciklo yra gerokai mažesnis nei vėliau pasiekiamą pastovi GPC vertė. Nusistovėjusi GPC vertė svyruoja galimai dėl pačio QCM matuoklio nestabilumo. Esant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  GPC nusistovi ties  $1,45\text{ \AA}$ , o esant  $150\text{ }^\circ\text{C}$  –  $1,15\text{ \AA}$ . Sluoksnio tiesinis augimas prasideda nuo 4 – 6 ciklo nusodinimus atliekant abiejose temperatūrose.  $Al_2O_3$  GPC kitimas nusodinimo ant  $HfO_2$  metu pateiktas 50–ame paveikslėlyje (b). Esant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai, pirmų 2 – 4 ciklų metu GPC mažėja kol pasiekia  $0,8\text{ \AA}$ . Esant  $150\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai, sluoksnio augimas pirmus 4 ciklus vyksta lėčiau, kol pasiekia  $0,85\text{ \AA}$ . Sluoksnio tiesinis augimas prasideda nuo 5 ciklo.



50 pav. a)  $HfO_2$  GPC kitimas nusodinimo ant  $Al_2O_3$  metu esant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $150\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroms, b)  $Al_2O_3$  GPC kitimas nusodinimo ant  $HfO_2$  metu esant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $150\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroms.

### 3.3.2. Titano ir aliuminio oksidų nusodinimas

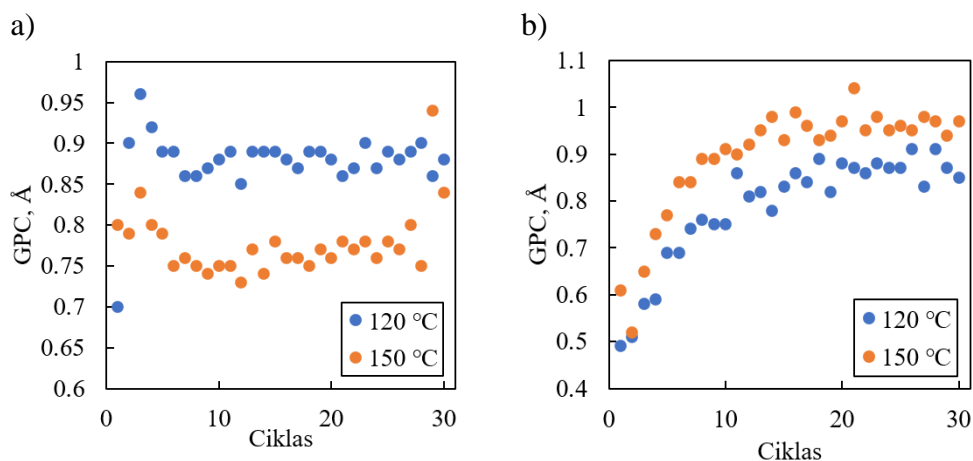
TiO<sub>2</sub> GPC kitimas nusodinimo ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metu pateiktas 51–ame paveikslėlyje (a). Matoma, jog sluoksnis paklaidų ribose iškarto auga tiesiškai abiejose temperatūrose. TiO<sub>2</sub> GPC esant 120 °C temperatūrai yra apie 0,6 Å, o esant 150 °C – 0,55 Å. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GPC kitimas nusodinimo ant TiO<sub>2</sub> metu pateiktas 51–ame paveikslėlyje (b). Esant 120 °C nusodinimo temperatūrai pirmų 5 ciklų metu GPC vertė mažėja, kol galiausiai nusistovi ties 0,80 Å. Kai nusodinama prie 150 °C temperatūros, GPC pirmus 3 – 4 ciklus yra mažesnis kol galiausiai nusistovi ties 0,85 Å. TiO<sub>2</sub> sluoksnio tiesinis augimas prasideda nuo daugmaž 5 ciklo.



51 pav. a) TiO<sub>2</sub> GPC kitimas nusodinimo ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metu esant 120 °C ir 150 °C temperatūroms, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GPC kitimas nusodinimo ant TiO<sub>2</sub> metu esant 120 °C ir 150 °C temperatūroms.

### 3.3.3. Tantalio ir aliuminio oksidų nusodinimas

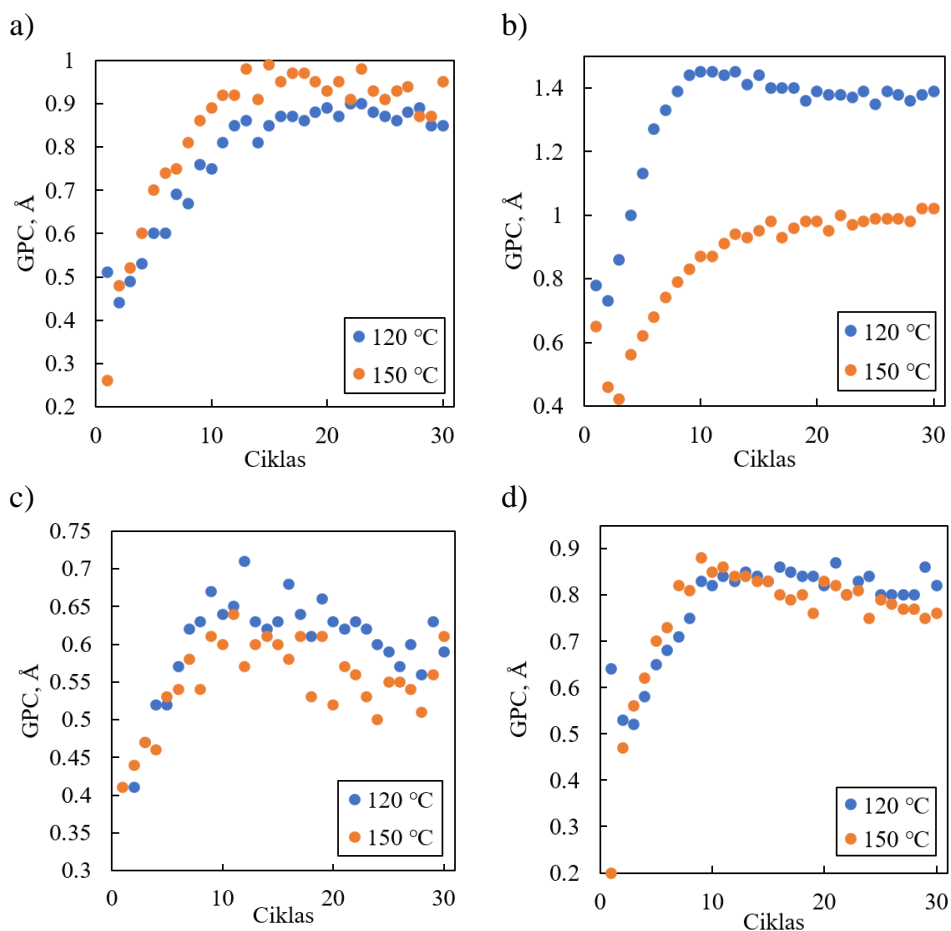
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GPC kitimas nusodinimo ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metu pateiktas 52–ame paveikslėlyje (a). Matoma, kad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paviršius turi ne daug įtakos Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> augimui, o GPC svyruoja apie 0,88 Å esant 120 °C temperatūrai ir apie 0,76 esant 150 °C temperatūrai. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GPC kitimas nusodinimo ant Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metu pateiktas 52–ame paveikslėlyje (b). Matoma, jog pirmus 15 – 20 ciklų GPC kyla kol pasiekia stabilias vertes 0,85 Å ir 0,9 Å esant 120 °C ir 150 °C temperatūroms atitinkamai.



52 pav. a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GPC kitimas nusodinimo ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metu esant 120 °C ir 150 °C temperatūroms, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> GPC kitimas nusodinimo ant Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metu esant 120 °C ir 150 °C temperatūroms.

### 3.3.4. Aliuminio, hafnio, titano ir tantalo oksidų nusodinimai ant silicio dioksido

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  GPC verčių kitimas nusodinimo ant  $\text{SiO}_2$  metu pateiktas 53–ame paveikslėlyje. Esant abiem nusodinimo temperatūroms visos tirtos medžiagos pasižymi panašia tendencija – GPC vertė pirmus 10–15 ciklų kol pasiekia stabilią vertę. Lyginant  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nusodinimo ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rezultatus su šiais, galima pastebėti, jog pasiekiamas toks pats GPC. Tą patį galima pastebėti ir kai yra nusodinamas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ant  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ar  $\text{SiO}_2$ .



53 pav. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{HfO}_2$ , c)  $\text{TiO}_2$  ir d)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sluoksnių GPC kitimas nusodinimo ant  $\text{SiO}_2$  metu esant 120 °C ir 150 °C temperatūroms.

### 3.3.5. Sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimo rezultatų aptarimas

Nusodinant aukšto lūžio rodiklio medžiagas ant  $\text{SiO}_2$  pasluoksnio, stebima ta pati, lėtesnio sluoksnio augimo formavimosi pradžioje, tendencija, todėl galima teigti, jog  $\text{SiO}_2$  pasluoksnis inhibuoja kitų medžiagų augimą. Vienas galimas tokio augimo paaiškinimas yra ne pilna oksidacija paskutinio  $\text{SiO}_2$  sluoksnio nusodinimo metu. Kadangi TDMAS yra sąlyginai didelė molekulė, ne pilnos oksidacijos atveju paviršiuje likę dimetilamino ligandai gali sukelti sterinius trukdžius neleidami priėti kitos medžiagos pirmtako molekulei prie adsorbcijos centro, o taip pat, ne pilnai oksiduotas paviršius pasižymės mažesne hidroksilo grupių, kuri yra adsorbcijos centras naujai pirmtako molekulei, koncentracija. Kitas galimas paaiškinimas yra mažas pirmtakų reakingumas su pasluoksnio paviršiaus grupėmis lyginant su pačios nusodinamos medžiagos paviršiaus grupėmis. Tokiu atveju, po kiekvieno naujo nusodinamos medžiagos ciklo, pasluoksnis yra vis labiau padengiamas nusodinama medžiaga – pasluoksnio paviršiaus grupių koncentracija mažėja,

nusodinamos medžiagos paviršiaus grupių koncentracija didėja, todėl auga ir GPC vertė. Galiausiai tiesinis augimas prasideda kai visas pasluoksnis būna uždenktas vientisu nusodinamos medžiagos sluoksniu. Toks sluoksnių formavimasis dažnai vadinamas augimu salelėmis [71].

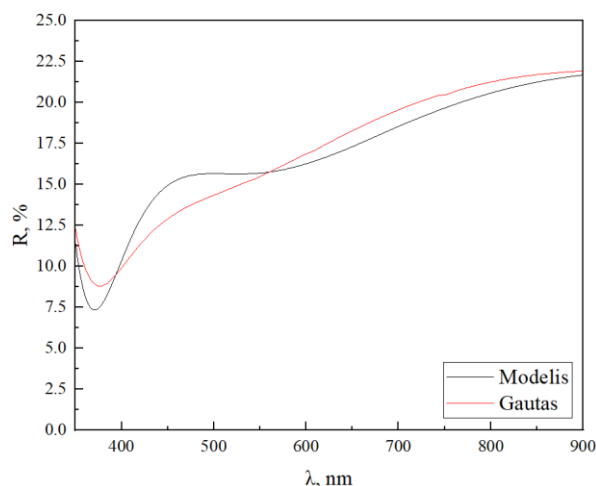
Tokia pati tendencija stebima ir nusodinant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ant  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ir  $\text{HfO}_2$  ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aliuminio ir tantalio oksidų atveju tikėtina, jog tokio augimo priežastis yra ne pilna oksidacija, nes PDMAT pirmtakas turi penkis ligandus, o dėl molekulės geometrijos pilna jos oksidacija gali būti sudėtinga. Tuo tarpu hafnio ir aliuminio oksidų atveju, labiau tikėtinas paaiškinimas yra sluoksnių augimas salelėmis, nes TMA molekulė yra itin paprasta ir labai reaktyvi, todėl steriniai trukdžiai yra negalimi. Tai patvirtina ir  $\text{TiO}_2$  bei  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nusodinimas ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kur stebimas tiesinis sluoksnių augimas beveik iš karto.

Nusodinant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ant  $\text{HfO}_2$  ir  $\text{TiO}_2$ , stebima sluoksnio augimo greičio dinamikos priklausomybė nuo nusodinimo temperatūros. Matoma, jog esant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai pradinė GPC vertė yra didesnė, o  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pradinė GPC vertė yra mažesnė nei stabilaus augimo GPC vertė. Kadangi  $\text{HfO}_2$  ir  $\text{TiO}_2$  nusodinimų metu oksidavimui yra naudojamas vanduo, tokia tendencija gali būti paaiškinama vandens adsorbcijos ir desorbcijos procesais pasluoksnių paviršiuose. Esant žemesnei temperatūrai vandens molekulės desorbcijos nuo paviršiaus tikimybė yra mažesnė nei esant didesnei temperatūrai. Adsorbuota vandens molekulė gali būti adsorbcijos centras TMA molekulei, todėl stebima didesnė GPC vertė esant  $120\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai.

### 3.4. Optinės dangos nusodinimo rezultatai

#### 3.4.1. Kontrolinio skaidrinančios optinės dangos nusodinimo rezultatai

Siekiant patikrinti dangos formavimosi eigą, procesas buvo sustabdytas praėjus 1280 trečio sluoksnio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) nusodinimo ciklams. Atlikus vieno iš testinių 2 mm storio FS pagrindų optinio pralaidumo ir atspindžio matavimus, nustatyti nusėdusių sluoksnių storiai ir jų formavimosi greičiai (54 pav. ir 8 lentelė). Kaip matoma, nors buvo bandyta įvertinti stabilaus sluoksnio augimo greičio neatitikimą su pradiniu sluoksnio augimo greičiu, pirmasis  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  gautas plonesnis nei prognozuota. Tai galima paaiškinti tuo, jog sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimai nusodinant aukšto lūžio rodiklio medžiagas buvo atliekami ant ALD technologija suformuotų  $\text{SiO}_2$  pasluoksnių, kurių paviršius, tikėtina, yra kitoks nei poliruotų FS pagrindų paviršius. FS pagrindų paviršiuje yra poliravimo metu susiformavęs Bilbio sluoksnis, sudarytas iš poliravimui naudojamų pastų bei stiklo dulkių.

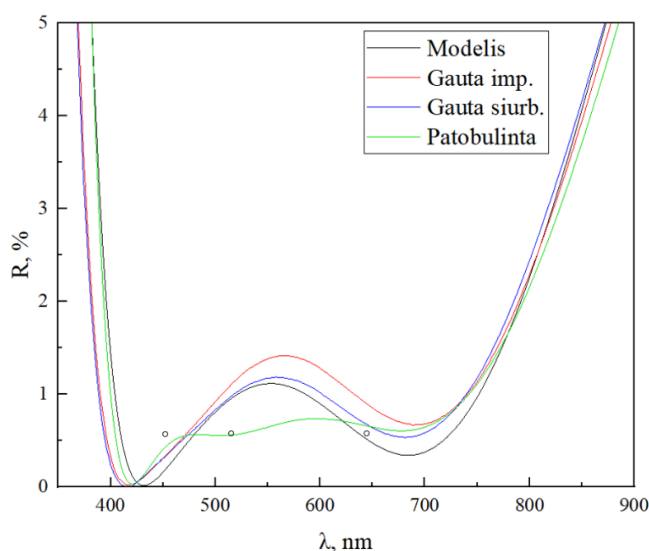


54 pav. Tarpinio matavimo modeliu prognozuotas ir gautas dangos atspindžio spektras.

8 lentelė. Tarpinio matavimo rezultatai (Sl. nr. – sluoksnio numeris).

Sl. nr. ir medžiaga	Prognozuotas sluoksnio storis, nm	Ciklų skaičius	Gautas sluoksnio storis, nm
1. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,7	193	11,27
2. SiO <sub>2</sub>	38,6	772	39,33
3. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	97,3	1280	100,47

Pratęsus nusodinimą, vėl buvo modeliuojami gautos skaidrinančios dangos optinio atspindžio spektrai (55 pav.) ir gauti nusodintų sluoksnių storiai (9 lentelė). Siekiant įvertinti dangos formavimąsi ant sudėtingos formos pagrindų, taip pat buvo atlikti prizmės statinių optinio atspindžio spektrų matavimai. Grafike „modelis“ naudojama tarpinio matavimo metu nustatyta pirmo sluoksnio storio vertė. Grafike „patobulinta“ atvaizduojamas galimas optinės dangos spektras, pastorinus pirmą sluoksnį 3 nm.



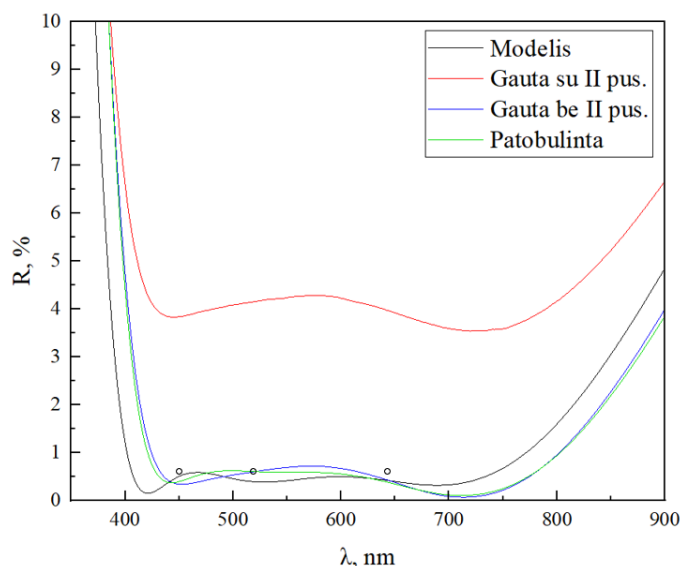
55 pav. TFCalc programa sumodeliuotos (modelis), gautos ant prizmės statinio impulsų pusėje (gauta imp.), gautos ant prizmės statinio siurbimo pusėje (gauta siurb.) ir modeliavimu pastorinant pirmą sluoksnį 3 nm gautos (patobulinta) skaidrinančių optinių dangų spektrai. Apskritimai – taškiniai optinės dangos taikiniai: 450 nm, 520 nm ir 645 R % < 0,6 %.

9lentelė. Kontrolinio skaidrinančios dangos nusodinimo rezultatai (Sl. nr. – sluoksnio numeris).

Sl. nr. ir medžiaga	Prognozuotas sluoksnio storis, nm	Ciklų skaičius	Gautas sluoksnio storis, nm
1. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,7	193	11,27
2. SiO <sub>2</sub>	38,6	772	39,33
3. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	132,8	1695	135,00
4. SiO <sub>2</sub>	90,1	1800	84,27

### 3.4.2. Skaidrinančios optinės dangos nusodinimo ant sferinių lęšių rezultatai

Remiantis kontrolinio skaidrinančios optinės dangos nusodinimo rezultatais buvo pakoreguoti sluoksnių nusodinimo ciklų skaičiai. Nusodinus skaidrinančią optinę dangą buvo pamatuotas 2 mm FS stiklo optinio pralaidumo ir atspindžio spektrai (56 pav.) bei nustatyti dangos sluoksnių storiai (10 lentelė). Kadangi danga buvo nusodinta tik ant vienos matuoto stiklo pusės, TFCalc programa modeliuojant atmetama kitos pusės įtaka optiniam spektrui, siekiant patikrinti gautos optinės dangos spektrines charakteristikas. Grafike taip pat pateiktas sumodeliuotas optinės dangos spektras, jeigu pirmas dangos sluoksnis būtų 1 nm storesnis.



54 pav. TFCalc programa sumodeliuotos (modelis), gautos su antra pagrindo puse (gauta su II pus.), gautos, modeliujant eliminuota antros pagrindo pusės įtaka, (gauta be II pus.) ir modeliavimu patobulintos (patobulinta) skaidrinančių optinių dangų spektrai. Apskritimai – taškiniai optinės dangos taikiniai: 450 nm, 520 nm ir 645 nm  $R \% < 0,6 \%$ .

10 lentelė. Galutiniai skaidrinančios optinės dangos reikiami sluoksnių storiai, nusodinamų ciklų skaičiai ir gauti sluoksnių storiai (Sl. nr. – sluoksnio numeris).

Sl. nr. ir medžiaga	Reikiamas sluoksnio storis, nm	Ciklų skaičius	Gautas sluoksnio storis, nm
1. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,7	218	12,4
2. SiO <sub>2</sub>	38,6	804	41,1
3. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	132,8	1702	135,8
4. SiO <sub>2</sub>	90,1	2008	96,1

Nors nusodinamų ciklų skaičius ir buvo koreguojamas, vis tik nepavyko tiksliai uždenkti pirmojo sluoksnio. Kaip matoma, pirmą sluoksnį pastorinus 1 nm, būtų galima gauti geresnėmis charakteristikomis pasižyminčią skaidrinančią optinę dangą. Nepaisant to, vertinant gautos optinės dangos optinių matavimų rezultatus, gauta skaidrinanti optinė danga tenkina užsibrėžtą tikslą, kuris buvo gauti mažesnius nei 0,6 % atspindžio koeficientus 450 nm, 520 nm ir 645 nm bangų ilgiuose. Reikalingi papildomi tyrimai naudojant in situ kontrolės metodus, pavyzdžiui spektrinę elipsometriją. Tai padėtų ne tik atlikti tikslius sluoksnių augimo tyrimus, bet ir galėtų būti naudojama sudėtingų optinių dangų sluoksnių optinių parametrų kontrolei nusodinimo metu.



## IŠVADOS

1. ALD technologija nusodintų  $\text{SiO}_2$  plonų sluoksnių paviršiaus šiurkštumas yra RMS 0,28 nm – 0,3 nm, nepriklauso nuo nusodinimo parametrų ir prilygsta pagrindų be dangos paviršiaus šiurkštumui. Taip pat,  $\text{SiO}_2$  ploni sluoksniai pasižymi amorfine struktūra su labai mažais kiekiais priemaišinių elementų, todėl yra tinkami optinių dangų formavimui.
2. ALD technologija nusodinti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ploni sluoksniai pasižymi lygiais paviršiais ir amorfine struktūra, o optinės sluoksnių charakteristikos prilygsta sluoksnių, nusodintų naudojant fizikinio garų nusodinimo technologijas, charakteristikoms.
3.  $\text{HfO}_2$  ploni sluoksniai, nusodinti naudojant ALD technologiją, pasižymi kristaline struktūra, todėl siekiant  $\text{HfO}_2$  sluoksnius taikyti praktiškai reikalingi nanolaminatinių struktūrų, kurios turėtų apsaugoti sluoksnius nuo kristalizacijos, tyrimai.
4.  $\text{TiO}_2$  plonų sluoksnių, nusodintų naudojant ALD technologiją, vidinė struktūra priklauso nuo technologinių nusodinimo parametrų – oksidavimui naudojant vandenį formuojasi amorfinės struktūros sluoksnis, o oksidavimui naudojant deguonies plazmą – kristalinės struktūros sluoksnis. Kaip ir fiziniais metodais nusodinamų sluoksnių, ALD metodu formuojamų sluoksnių vidinė struktūra gali pasižymėti skirtingos stochiometrijos oksidais.
5. Sluoksnių augimo greitis jų formavimosi pradžioje priklauso nuo dengiamos medžiagos ir pagrindo medžiagos prigimties, struktūros bei nuo sluoksnių nusodinimo technologinių parametrų, todėl, formuojant optines dangas ALD technologija, svarbu atsižvelgti į galimus sluoksnių augimo greičių kitimus.
6. Skaidrinančios optinės dangos nusodinimo rezultatai patvirtino, jog ALD yra perspektyvi optinių dangų formavimo ant sudėtingos formos paviršių technologija.

## SUMMARY

### VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

MANTAS DRAZDYS

#### **Atomic Layer Deposition for Optical Applications: Synthesis and Investigation of Dielectric Thin Films**

These days most optical components are deposited using physical vapor deposition (PVD). However, the improvement of laser technologies rises a demand for more complex, three dimensional (3D) substrates or more specific optical coatings that PVD is not capable to the deposit. Therefore, the search for methods to maintain thin film uniformity and conformality throughout the whole 3D substrate has started.

One of such ways is atomic layer deposition (ALD) technique. Since ALD was started to be used to deposit optical coatings rather recently, the optimization of deposition parameters is a necessity. The investigation of low ( $\text{SiO}_2$ ) and high ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) refractive indices materials as well as in situ investigation of thin film growth dynamics are presented in this study.

Different levels of optical losses in UV range were observed for  $\text{SiO}_2$  thin films which were higher compared to bare fused silica substrate. To find out possible causes of absorption the investigation of chemical composition and appropriate stoichiometry of thin films using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was made.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  were deposited using two different oxygen sources – water and oxygen plasma.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  deposited using both oxygen sources resulted in amorphous structure thin films with optical characteristics comparable to conventional electron beam evaporation and ion beam sputtering deposited coatings. The  $\text{HfO}_2$  depositions resulted in crystalline thin films, however nanolaminate structure investigation is yet to be done. However,  $\text{TiO}_2$  thin film deposition resulted in poor optical quality thin films. A thorough investigation of causes of high optical losses is needed to be done.

The experimental in situ investigation of thin film growth dynamics led to conclusions, that in some cases the initial growth rate can be more than twice lower compared to the stable growth of thin film. On the contrary, when  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  is being deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sublayer, the sublayer barely influences the initial growth rate. Also, it has been observed that in most cases linear growth of thin films begins after 10 – 15 cycles.

Finally, optimized parameters were used to deposit antireflection coating on sphere lenses. The target of < 0,6 % reflectance at 450 nm, 520 nm and 645 nm wavelengths was successfully achieved.

## PUBLIKACIJOS

1. Darija Astrauskytė, Mantas Drazdys, Ramutis Drazdys. Crystallization Behaviour of Titanium Oxide Thin Films Deposited by Plasma Enhanced and Ozone-Based Atomic Layer Deposition. *Open Readings 2021*, 16-19 March 2021, Vilnius Lithuania.
2. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Vitalija Jasulaitienė, Ramutis Drazdys. Atomic Layer Deposition of SiO<sub>2</sub> Using Oxygen Plasma and Ozone. *Open Readings 2021*, 16-19 March 2021, Vilnius Lithuania.
3. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys. Investigation of Initial Growth Rate of Dielectric Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition. *Open Readings 2021*, 16-19 March 2021, Vilnius Lithuania.

## **PADĖKOS**

Dėkoju dr. Tomui Murauskui už bandinių XPS matavimus ir pagalbą interpretuojant gautus rezultatus.

Dėkoju dr. Algirdui Selskiui už bandinių SEM matavimus.

Dėkoju dr. Remigijui Juškėnui už bandinių XRD matavimus.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Angela Piegari, François Flory. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications, Second Edition. *Woodhead Publishing*, pp. 3-20, 2018.
2. P. Paul, K. Pfeiffer, A. Szeghalmi. Antireflection Coating on PMMA Substrates by Atomic Layer Deposition. *Coatings*, t. 10, nr. 1, 64, 2020.
3. Royal Society of Chemistry. Chemical Vapour Deposition – Precursors, Processes and Applications. pp. 158-200, 2009.
4. R. L. Puurunen, F. Gao. Influence of ALD temperature on thin film conformality: Investigation with microscopic lateral high-aspect-ratio structures. *14th International Conference on Atomic Layer Deposition (BALD)*, pp. 20-24, 2016.
5. B. B. Burton, S. W. Kang, S. W. Rhee, S. M. George. SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition Using Tris(dimethylamino)silane and Hydrogen Peroxide Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, t. 113, nr. 19, pp. 8249-8257, 2009.
6. C. W. Wiegand, R. Faust, A. Meinhardt, R. H. Blick, R. Zierold. Understanding the growth of multilayered systems in atomic layer deposition. *Chem. Mater.*, t. 30, nr. 6, pp. 1971-1979, 2018.
7. V. Cremers, R. L. Puurunen, J. Dendooven. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. *Appl. Phys. Rev.*, t. 6, nr. 021302, 2019.
8. K. Pfeiffer, S. Shestaeva, A. Bingel, P. Munzert, L. Ghazaryan, C. van Helvoirt, W. M. M. Kessels, U. T. Sanli, C. Grevent, G. Schutz, M. Putkonen, I. Buchanan, L. Jensen, D. Ristau, A. Tunnermann, A. Szeghalmi. Comparative study of ALD SiO<sub>2</sub> thin films for optical applications. *Opt. Matter. Express*, t. 6, nr. 2, pp. 660-670, 2016.
9. M. Leskela, M. Ritala. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin films structures. *Thin Solid Films*, nr. 409, pp. 138-146, 2002.
10. S. M. George. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* nr. 110, pp. 111-131, 2010.
11. E. Guziewicz, I. A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wojcik, S. Yatsunenko, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, M. Guziewicz. Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition. *J. Appl. Phys.*, t. 103, nr. 033515, 2008.
12. M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2005.
13. A. Grill. Cold Plasmas in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications, Wiley-IEEE Press, New York, 1994.
14. S. B. S. Heil, J. L. van Hemmen, C. J. Hodson, N. Singh, J. H. Klootwijk, F. Roozeboom, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Deposition of TiN and HfO<sub>2</sub> in commercial 200 mm remote plasma atomic layer deposition reactor. *J. Vac. Sci. Technol. A*, t. 25, nr. 5, 2007.
15. A. Niskanen, K. Arstila, M. Leskela, M. Ritala. Radical Enhanced Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide. *Chem. Vap. Depos.*, t. 13, nr. 4, 152-157, 2007.
16. M. Hirayama, A. Teramoto, S. Sugawa. Control of ion-flux and ion-energy in direct inductively coupled plasma reactor for interfacial-mixing plasma-enhanced atomic layer deposition. *J. Vac. Sci. Technol.*, t. 38, nr. 3, 032408, 2020.
17. H. B. Profijt, P. Kudlacek, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Ion and Photon Surface Interaction during Remote Plasma ALD of Metal Oxides. *J. Electrochem. Soc.*, t. 158, nr. G88, 2011.
18. O. K. Kwon, S. H. Kwon, H. S. Park, S. W. Kang. PEALD of a Ruthenium Adhesion Layer for Copper Interconnects. *J. Electrochem. Soc.*, t. 151, nr. C753, 2004.

19. J. W. Lim, D. J. Yun, J. H. Lee. Low-Temperature Growth of SiO<sub>2</sub> Films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *ETRI J.*, t. 27, nr. 1, pp. 118-121, 2005.
20. G. A. T. Eyck, J. J. Senkevich, F. Tong, D. Liu, S. Pimanpang, T. Karaback, G. C. Wang, T. M. Lu, C. Jezewski, W. A. Lanford. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Palladium. *Chem. Vap. Depos.*, t. 11, nr. 1, pp. 60-66, 2005.
21. S. Choi, J. Koo, H. Jeon, Y. Kim. Plasma-Enhanced Atomic-Layer Deposition of a HfO<sub>2</sub> Gate Dielectric. *J. Korean Phys. Soc.*, t. 44, nr. 1, 2004.
22. B. Hoex, J. Schmidt, P. Pohl, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Silicon surface passivation by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.*, t. 104, nr. 04493, 2008.
23. A. Niskanen, A. Rahtu, T. Sajavaara, K. Arstila, M. Ritala, M. Leskela. Radical-Enhanced Atomic Layer Deposition of Metallic Copper Thin Films. *J. Electrochem. Soc.*, t. 152, nr. 1, G25, 2004.
24. A. Niskanen, K. Arstila, M. Ritala, M. Leskela. Low-Temperature Deposition of Aluminum Oxide by Radical Enhanced Atomic Layer Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, t. 152, nr. 7, F90, 2005.
25. D. Riihelä, M. Ritala, R. Matero, M. Leskelä. Introducing atomic layer epitaxy for the deposition of optical thin films. *Thin Solid Films*, t. 289, nr. 1-2, pp. 250-255, 1996.
26. M. Putkonen, M. Bosund, O. M. E. Ylivaara, R. L. Puurunen, L. Kilpi, H. Ronkainen, S. Sintonen, S. Ali, H. Lipsanen, X. Liu, E. Haimi, S. P. Hannula, T. Sajavaara, I. Buchanan, E. Karwacki, M. Vähä-Nissi. Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition of SiO<sub>2</sub> using commercial silicon precursors. *Thin Solid Films*, t. 558, nr. 2, pp. 93-98, 2014.
27. Y. Kinoshita, F. Hirose, H. Miya, K. Hirahara, Y. Kimura, M. Niwano. Infrared Study of Tris(dimethylamino)silane Adsorption and Ozone Irradiation on Si(100) Surfaces for ALD of SiO<sub>2</sub>. *Electrochem. Solid-State Lett.*, t. 10, nr. 10, pp. G80-G83, 2007.
28. J. Li, J. Wu, C. Zhou, B. Han, E. J. Karwacki, M. Xiao, X. Lei, H. Cheng. On the Dissociative Chemisorption of Tris(dimethylamino)silane on Hydroxylated SiO<sub>2</sub>(001) surface. *J. Phys. Chem.*, t. 113, nr. 22, pp. 9731-9736, 2009.
29. R. Katamreddy, B. Feist, C. Takoudis. Bis(diethylamino) Silane as the Silicon Precursor in the Atomic Layer Deposition of HfSiO<sub>x</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, t. 155, nr. 8, pp. G163-G167, 2008.
30. G. Fang, L. Xu, J. Ma, A. Li. Theoretical Understanding of the Reaction Mechanism of SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.*, t. 25, nr. 5, pp. 1247-1255, 2016.
31. M. L. O'Neill, H. R. Bowen, A. Derecskei-Kovacs, K. S. Cuthill, B. Han, M. Xiao. Impact of Aminosilane Precursor Structure on Silicon Oxides by Atomic Layer Deposition. *Electrochem. Soc. Interface*, t. 20, nr. 4, pp. 33-37, 2011.
32. S. Kamiyama, T. Miura, Y. Nara. Comparison between SiO<sub>2</sub> films deposited by atomic layer deposition with SiH<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and SiH[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> precursors. *Thin Solid Films*, t. 4, nr. 5, pp. 1517-1521, 2006.
33. S. K. Pradhan, E. K. Tanyi, J. R. Skuza, B. Xiao, A. K. Pradhan. Electrical behaviour of atomic layer deposited high quality SiO<sub>2</sub> gate dielectric. *J. Vac. Sci. Technol.*, t. 33, nr. 1, 01A107, 2015.
34. Y.-J. Choi, S.-M. Bae, J.-H. Kim, E.-H. Kim, H.-S. Hwang, J.-W. Park, H. Yang, E. Choi, J.-H. Hwang. Robust SiO<sub>2</sub> gate dielectric thin films prepared through plasma-enhanced atomic layer deposition involving di-isopropylamino silane (DIPAS) and oxygen plasma: Application to amorphous oxide thin films transistors. *Cheram. Int.*, t. 44, nr. 2, pp. 1556-1565, 2018.
35. R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber, N. Kaiser. A comparative study of UV optical and structural properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition. *Thin Solid Films*, t. 410, nr. 1-2, pp. 86-93, 2002.

36. Y. K. Ezhovskii, A. I. Klusevich. Fabrication and Dielectric properties of Multilayer Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures. *Inorg. Mater.*, t. 39, nr. 10, pp. 1230-1235, 2003.
37. J. Jokinen, P. Haussalo, J. Keinonen, M. Ritala, D. Riihelä, M. Leskelä. Analysis of AlN thin films by combining TOF-ERDA and NRB techniques. *Thin Solid Films*, t. 289, nr. 1-2, pp. 159-165, 1996.
38. J. Kim, K. Shin, H. Kim, C. Lee. Enhancement of ZnO nucleation in ZnO epitaxy by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, t. 475, nr. 1-2, pp. 256-261, 2005.
39. J. D. Ferguson, A. W. Weimer, S. M. George. Surface chemistry and infrared absorbance changes during ZnO atomic layer deposition on ZrO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> particles. *J. Vac. Sci. Technol.*, t. 23, nr. 118, pp. 118-125, 2005.
40. R. G. Vitchev, J. J. Pireaux, T. Conard, H. Bender, J. Wolstenholme, C. Defranoux. X-ray photoelectron spectroscopy characterisation of high-k dielectric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> layer deposited on SiO<sub>2</sub>/Si surface. *Appl. Surf. Sci.*, t. 235, nr. 1-2, pp. 21-25, 2004.
41. J. P. McCullough, J. F. Messerly, R. T. Moore, S. S. Todd. Trimethylaluminum: thermodynamic functions in the solid and liquid states, 0-380°K.; Vapor pressure, heat of vaporization, and entropy in the ideal gas state. *J. Phys. Chem.*, t. 63, nr. 3, pp. 677-679, 1963.
42. V. E. Stempel, K. Knemeyer, R. N. d'Alnoncourt, M. Driess, F. Rosowski. Investigating the Trimethylaluminium/Water ALD process on Mesoporous Silica by In Situ gravimetric Monitoring. *Nanomaterials*, t. 8, nr. 6, pp. 365, 2018.
43. G. P. Gakis, H. Vergnes, E. Scheid, C. Vahlas, B. Caussat, A. G. Boudouvis. Computational Fluid Dynamics simulation of the ALD of alumina from TMA and H<sub>2</sub>O in a commercial reactor. *Chem. Eng. Res. Des.*, t. 132, pp. 795-811, 2018.
44. P. Boryło, K. Lukaszewicz, M. Szindler, J. Kubacki, K. Balin, M. Basiaga, J. Szewczenko. Structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by ALD process. *Vacuum*, t. 131, pp. 319-326, 2016.
45. J. M. Khoshman, M. E. Kordesch. Optical properties of a-HfO<sub>2</sub> thin films. *Surf. Coat. Technol.*, t. 201, nr. 6, pp. 3530-3535, 2006.
46. H. Zhang, R. Solanki. Atomic Layer Deposition of High Dielectric Constant Nanolaminates. *J. Electrochem. Soc.*, t. 148, nr. 4, F63, 2001.
47. K. Kukli, K. Forsgren, M. Ritala, M. Leskelä, J. Aarik, A. Haårsta. Dielectric Properties of Zirconium Oxide Grown by Atomic Layer Deposition from Iodide Precursor. *J. Electrochem. Soc.*, t. 148, nr. 12, F227, 2001.
48. D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston. Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds. *Angew. Chem.*, t. 99, nr. 8, p. 825, 826, 1987.
49. B. S. Kim, S. D. Hyun, T. Moon, K. D. Kim, Y. H. Lee, H. W. Park, Y. B. Lee, J. Roh, B. Y. Kim, H. H. Kim, M. H. Park, C. S. Hwang. A Comparative Study on the Ferroelectric Performances in Atomic Layer Deposition Hf<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> Thin Films, Using Tetrakis(ethylmethylamino) and Tetrakis(dimethylamino) Precursors. *Nanoscale Res. Lett.*, t. 15, nr. 72, pp. 1-11, 2020.
50. D. M. Hausman, E. Kim, J. Becker, R. G. Gordon. Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors. *Chem. Mater.*, t. 14, nr. 10, pp. 4350-4358, 2002.
51. T. Sekino. Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes. *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*, Springer, t. 117, pp. 17-32, 2010.



52. I. Senain, N. Nayan, H. Saim. Structural and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Derived from Sol-gel Method using Titanium (IV) Butoxide. *Int. J. Integ. Eng.*, t. 2, nr. 3, pp. 1-35, 2011.
53. R. P. Chaukulkar, S. Agarwal. Atomic layer deposition of titanium dioxide using titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide as precursors. *J. Vac. Sci. Technol. A*, t. 31, nr. 3, 031509, 2013.
54. S. S. T. Vandenbroucke, E. Levrau, M. M. Minjauw, M. Van Daele, E. Solano, R. Vos, J. Dendooven, C. Detavernier. Study of the surface species during thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition of titanium oxide films using in situ IR-spectroscopy and in vacuo X-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 22, nr. 17, pp. 9262-9271, 2020.
55. S. C. Sun, M. H. Tsai. Comparison of chemical vapor deposition of TiN using tetrakis-diethylamino-titanium and tetrakis-dimethylamino-titanium. *Thin Solid Films*, t. 253, nr. 1-2, pp. 440-444, 1994.
56. Q. Xie, Y.-L. Jiang. Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H<sub>2</sub>O. *J. Appl. Phys.*, t. 102, nr. 8, 083521, 2007.
57. M. T. Brumbach, P. R. Mickel, A. J. Lohn, A. J. Mirabal, M. A. Kalan, J. E. Stevens, M. J. Marinella. Evaluating tantalum oxide stoichiometry and oxidation states for optimal memristor performance. *J. Vac. Sci. Technol. A*, t. 32, nr. 5, 051403, 2014.
58. M. Yu, Y. Cai, Z. Wang, Y. Fang, Y. Liu, Z. Yu, Y. Pan, Z. Zhang, J. Tan, X. Yang, M. Li, R. Huang. Novel Vertical 3D Structure of TaO<sub>x</sub>-based RRAM with Self-localized Switching Region by Sidewall Electrode Oxidation. *Sci. Rep.*, t. 6, 21020, 2016.
59. G. Carchon, K. Vaeson, S. Brebels, W. De Raedt, E. Beyne, B. Nauwelaers. Multilayer thin-film MCM-D for the integration of high-performance RF and microwave circuits. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, t. 24, nr. 3, pp. 510-519, 2001.
60. G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *J. Appl. Phys.*, t. 89, 5243, 2001.
61. C.-S. Chang, T.-P. Liu, T.-B. Wu. Effects of postannealing on the electrical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited on TiN/T. *J. Appl. Phys.*, t. 88, 7242, 2000.
62. K. Kishiro, N. Inoue, S.-C. Chen, M. Yoshimaru. Structure and Electrical Properties of Thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Deposited on Metal Electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, t. 37, 1336, 1998.
63. P. C. Joshi, M. W. Cole. Influence of postdeposition annealing on the enhanced structural and electrical properties of amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for dynamic random access memory applications. *J. Appl. Phys.*, t. 86, 871, 1999.
64. C. Friedrich, P. Kritzer, N. Boukis, G. Franz, E. Dinjus. The corrosion of tantalum in oxidizing sub- and supercritical aqueous solutions of HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *J. Mater. Sci.*, t. 34, pp. 3137-3141, 1999.
65. R. S. Namur, K. M. Reyes, C. E. B. Marino. Growth and Electrochemical Stability of Compact Tantalum Oxides Obtained in Different Electrolytes for Biomedical Applications. *Mater. Res.*, t. 18, pp. 91-97, 2015.
66. W. J. Maeng, H. Kim. Thermal and Plasma-Enhanced ALD of Ta and Ti Oxide thin Films from Alkylamide Precursors. *Electrochem. Solid-State Lett.*, t. 9, nr. 6, G191, 2006.
67. M. Mishra, C.-C. Kei, Y.-H. Yu, W.-S. Liu, T.-P. Perng. Uniform coating of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on vertically aligned substrate: A prelude to forced flow atomic layer deposition. *Rev. Sci. Instrum.*, t. 88, nr. 6, 065103, 2017.

68. S. B. S. Heil, F. Roozeboom, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Plasma-assisted atomic layer deposition of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from alkylamide precursor and remote O<sub>2</sub> plasma. *J. Vac. Sci. Technol. A*, t. 26, nr. 3, 472, 2008.
69. W. J. Maeng, S.-J. Park, H. Kim. Atomic layer deposition of Ta-based thin films: Reactions of alkylamide precursor with various reactants. *J. Vac. Sci. Technol. B*, t. 24, nr. 5, pp. 2276-2281, 2006.
70. J. E. Maslar, W. A. Kimes, B. A. Sperling, R. K. Kanjolia. Nondispersive Infrared Gas Analyzer for Partial Pressure Measurements of a Tantalum Alkylamide During Vapour Deposition Processes. *Appl. Spectrosc.*, t. 74, nr. 10, pp. 1219-1229, 2020.
71. R. L. Puurunen, W. Vandervorst. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model. *J. Appl. Phys.*, t. 96, nr. 12, pp. 7686-7695, 2004.
72. R. L. Puurunen, S. M. K. Airaksinen, A. O. I. Krause. Chromium(III) supported on aluminium-nitride-surfaced alumina: characteristics and dehydrogenation activity. *J. Catal.*, t. 213, nr. 2, pp. 281-290, 2003.
73. A. Delabie, R. L. Puurunen, B. Brijs, M. Caymax, T. Conard, B. Onsia, O. Richard, W. Vandervorst, C. Zhao, M. M. Heyns, M. Mauris. Atomic layer deposition of hafnium oxide on germanium substrates. *J. Appl. Phys.*, t. 97, nr. 6, 064104, 2005.
74. R. L. Puurunen. Analysis of hydroxyl group controlled atomic layer deposition of hafnium dioxide from hafnium tetrachloride and water. *J. Appl. Phys.*, t. 95, nr. 9, pp. 4777-4786, 2004.
75. O. M. E. Ylivaara, L. Kilpi, X. Liu, S. Sintonen, S. Ali, M. Laitinen, J. Julin, E. Haimi, T. Sajavaara, H. Lipsanen, S.-P. Hannula, H. Ronkainen, R. L. Puurunen. Aluminium oxide/titanium dioxide nanolaminates grown by atomic layer deposition: growth and mechanical properties. *J. Vac. Sci. Technol. A*, t. 35, nr. 1, 01B105, 2017.
76. H. Tiznado, D. Dominguez, W. de la Cruz, R. Machorro, M. Curiel, G. Soto. TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultra thin nanolaminates growth by ALD; instrument automation and films characterization. *Rev. Mex. Fis.*, t. 58, pp. 459-465, 2012.
77. E. P. Gusev, C. Cabral Jr., M. Copel, C. D'Emic, M. Gribelyuk. Ultrathin HfO<sub>2</sub> films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications. *Microelectron. Eng.*, t. 69, pp. 145-151, 2003.
78. M. M. Frank, Y. J. Chabal, M. L. Green, A. Delabie, B. Brijs, G. D. Wilk, M.-Y. Ho, E. B. O. da Rosa, I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile. Enhanced initial growth of atomic-layer-deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon. *Appl. Phys Lett.*, t. 83, nr. 4, pp. 740-742, 2003.
79. S. B. Kim, Y. H. Ahn, J.-Y. Park, S. W. Lee. Enhanced nucleation and growth of HfO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition on graphene. *J. Alloys Compd.*, t. 742, pp. 676-682, 2018.
80. F. Nürnberg, B. Kühn, A. Langer, M. Altwein, G. Schötz, R. Takke, S. Thomas, J. Vydra. Bulk damage and absorption in fused silica due to high-power laser applications. *Proc. SPIE 9632, Laser-Induced Damage in Optical Materials*, 96321R, 2015.
81. I. O. Olarinoye, F. O. Ogundare. Optical and microstructural properties of neutron irradiated RF-sputtered amorphous alumina thin films. *Optik*, t. 134, pp. 66-77, 2017.
82. A. von Richthofen, R. Dominick. Metastable single-phase polycrystalline aluminium oxynitride films grown by MSIP: constitution and structure. *Thin Solid Films*, t. 283, nr. 1-2, pp. 37-44, 1996.
83. N. Q. Danh, K. H. Monz, H. K. Pulker. Reactive low voltage ion plating of aluminium nitride films and their characteristics. *Thin Solid Films*, t. 257, nr. 1, pp. 116-124, 1995.